

**Zur Kenntniss von Boranaten der Elemente
Kupfer, Wolfram, Niob und Tantal**

Ludwig Waldmann

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554610_0026

Zur Kenntniss von Boranaten der Elemente
Kupfer, Wolfram, Niob und Tantal

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt

von

Ludwig Waldmann

aus

Mühldorf

1978



1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 22.3.1978

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1974
bis August 1977 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. H. Nöth

durchgeführt. Ihm, als meinem Lehrer, danke ich für seine
Anleitung und Unterstützung, die diese Arbeit ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	5
2	Beschreibung der Ergebnisse	
2.1	Kupfer(I)- und Silber(I)-Boranate	7
2.1.1	Darstellung der Boranate	8
2.1.2	Thermische Zersetzung von L_2CuBH_4	9
2.1.3	Stabilität der Kupfer- und Silberboranate in Abhängigkeit von den Liganden	12
2.1.3.1	Donoreigenschaft der Liganden	16
2.1.3.2	Raumanspruch der Liganden	18
2.1.3.3	Hart/Weich-Verhalten	20
2.1.4	Spektroskopische Untersuchung von Kupferboranaten ...	22
2.1.4.1	Infrarotspektren	22
2.1.4.2	^{11}B -Kernresonanzspektren	25
2.1.4.3	1H -Kernresonanzspektren	26
2.1.4.4	^{31}P -Kernresonanzspektren	27
2.2	Versuche zur Darstellung von Boranaten des Wolframs .	31
2.2.1	Versuche zur Darstellung von Wolfram- boranaten $W(BH_4)_n$	32
2.2.1.1	Umsetzungen mit Wolframhexachlorid	32
2.2.1.2	Umsetzungen mit Phenoxiden, Alkoxiden und Amiden ...	35
2.2.1.3	Umsetzungen von zweikernigen Amiden und Alkoxiden des Wolfram(III) mit Diboran	38
2.2.2	Reaktionen ligandenstabilisierter Wolfram- verbindungen mit Boranaten und Boranen	41
2.2.2.1	Reaktionen von Bis(phosphin)-wolfram(IV)- chlorid mit Boranaten	44
2.2.2.2	Reaktionen von Carbonyl-phosphin-wolfram(II)- halogeniden	45
2.2.2.3	Reaktionen von Carbonylkomplexen des Wolfram(0) mit Boranaten	46
2.2.2.3.1	Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Boranaten	47
2.2.2.3.2	Umsetzung von Pentacarbonylhalogenowolframaten mit Boranaten	49

2.2.2.4	Substitutions- und Additionsreaktionen von Tri-carbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram-chlorid und -hydrid sowie ihren phosphinsubstituierten Analoga	52
2.2.2.4.1	Versuche zur Darstellung von Boranaten von Halbsandwichverbindungen des Wolfram(II)	53
2.2.2.4.2	Versuch zur Darstellung eines Anions $(CO)_3CpWBH_3^-$..	55
2.2.2.4.3	Reaktion von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-trimethylstannyl-wolfram mit Borhalogeniden	56
2.2.2.5	Reaktionen von Bis-(5 η)-cyclopentadienyl-wolframverbindungen mit Boranaten und Boranen	57
2.2.2.5.1	Die Addition von Chlorboranen BX_nH_{3-n} an Cp_2WH_2	58
2.2.2.5.2	Addition von Monochlorboran mit Diboran an $(Cp_2WHLi)_4$	62
2.2.3	Wolframverbindungen und Borhydride in der Olefinmetathese	67
2.2.3.1	Die katalytische Aktivität von WCl_6 aktiviert mit BH_4 -Verbindungen	70
2.2.3.2	Die katalytische Aktivität von $NEt_4[W(CO)_5BH_4] \cdot LiCl$	71
2.2.3.3	Wirksamkeit der Lewissäure " BH_3 " in Katalysgemischen	71
2.3	Versuche zur Darstellung von Boranaten des Niobs und Tantals	73
2.3.1	Reaktion von $TaCl_5$ und $(EtO)_3TaCl_2$ mit $LiBH_4$	73
2.3.2	Reaktion von $(EtO)_3TaCl_2$ mit $LiBH_4$ in Äther	74
2.3.3	Reaktion von Niob- und Tantalpentaalkoxiden mit B_2H_6 bzw. $BH_3 \cdot THF$	75
2.3.4	Spektroskopische Untersuchung der Boranate des Niobs und Tantals	79
2.3.4.1	^{11}B -NMR-Spektren	79
2.3.4.2	IR-Spektren	81
2.4	Vergleich der IR-Spektren komplexer Übergangsmetall-Boranate	83
3	Experimenteller Teil	
3.1	Allgemeine Angaben zu den Experimenten	94
3.1.1	Versuchsbedingungen	94

	Seite
3.1.2	Spektren 95
3.1.3	Ausgangsverbindungen 95
3.2	Beschreibung der Versuche 97
3.2.1	Darstellung komplexer Kupferboranate 97
3.2.1.1	Bis(-phosphin)-kupfer(I)-chloride, Phosphin- kupfer(I)-chloride und Silberanaloga 97
3.2.1.2	Isolierbare Kupferboranate 101
3.2.1.3	Versuche zur Darstellung von Komplexen des Kupfer(I)-boranats mit Phosphiten und Phenyl- phenoxyphosphinen als Liganden 103
3.2.1.4	Analoge Versuche mit den Verbindungen $[\text{Ph}(\text{PhO})_2\text{P}]_2\text{CuCl}$, $[\text{Ph}_2(\text{PhO})\text{P}]_2\text{CuCl}$, Cy_3PCuCl , $[(\text{Pr}^i\text{O})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ und $[(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{P}]\text{CuCl}$ 106
3.2.2	Reaktionen von Wolframverbindungen mit Bor- wasserstoffverbindungen 107
3.2.2.1	Umsetzungen mit Wolframverbindungen ohne Komplexliganden 107
3.2.2.2	Reaktionen ligandenstabilisierter Wolframverbin- dungen mit Boranaten und Diboran 115
3.2.2.3	Umsetzungen mit Phosphinkomplexen des Wolfram(IV) . 115
3.2.2.4	Umsetzungen mit Carbonyl-phosphin-wolfram(II)- halogeniden 116
3.2.2.5	Umsetzungen mit Carbonylkomplexen des Wolframs(0) . 119
3.2.2.6	Reaktionen ausgehend von Tricarbonyl-(5 η)-cyclo- pentadienyl-wolfram(II)-Verbindungen und phosphin- substituierten Analoga mit Boranaten und Boranen .. 124
3.2.2.7	Reaktionen von Bis-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram- verbindungen mit Boranaten und Boranen 129
3.2.2.8	Versuche zur Olefinmetathese mit Gemischen aus Wolframverbindungen und Boranaten bzw. Lewis- säuren der Gruppe III B 132
3.2.3	Versuche zur Darstellung von Boranaten des Niobs und Tantals 134
4	Zusammenfassung 139
5	Literatur 142

Verzeichnis der Abkürzungen

M	Metall	Fp.	Festpunkt
R	organischer Rest	Sdp.	Siedepunkt
L	Phosphinligand	Ausb.	Ausbeute
X	Halogen	LM	Lösungsmittel
Me	Methyl	entw.	entwickelt
Et	Äthyl	ber.	berechnete Prozentwerte
Pr ⁱ	i-Propyl	gef.	gefundene Prozentwerte
Bu ^t	tert.-Butyl	hydr.	hydridisch
Cy	Cyclohexyl	m*	metastabiler Peak
Pip	Piperidyl	d	Tag
Ph	Phenyl	h	Stunde
THF	Tetrahydrofuran	min	Minute
Py	Pyridin	s	Sekunde
IR	Infrarot	NMR	Kernmagnetische Resonanz
w	schwach	δ	chemische Verschiebung
m	mittel	Δ	Änderung der chem. Verschiebung
s	stark	$n_J(^1A^mB)$	Kopplungskonstante über
vs	sehr stark		n Bindungen zwischen den
sh	Schulter		Kernen 1A und mB
br	breit	Sing.	Singulett
5η	pentahapto	Dubl.	Dublett
br	Brücken-	Quart.	Quartett
term	terminal	Quint.	Quintett

Zur Nomenklatur:

Alle Verbindungen, die eine BH_4 -Gruppe enthalten, werden nach IUPAC-Nomenklatur-Regeln als Tetrahydroborate bezeichnet¹. In der vorliegenden Arbeit wird aber der Trivialname Boranat gebraucht.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

=====

1.1 Einleitung

Der Vater der Borwasserstoffchemie, Alfred Stock, hat vermutlich vor mehr als 40 Jahren auch das erste Boranat dargestellt. Das bei der Reaktion von Diboran mit Natriumamalgam entstehende Produkt wurde von ihm als $\text{Na}_2\text{B}_2\text{H}_6$ formuliert². Erst später wurde es als NaBH_4 erkannt³.

Wenig später gelang H.J.Schlesinger und Mitarbeitern in rascher Folge die Synthese einer Reihe von Boranaten, nämlich von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ ⁴, $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ⁵, LiBH_4 ⁶, NaBH_4 und KBH_4 ⁷. Damit waren auch die beiden verschiedenen Typen dieser Verbindungsklasse erkannt:

- 1) Ionische Verbindungen wie das NaBH_4 : Sie erwiesen sich als nicht flüchtig, thermisch stabil und relativ reaktionsträge gegenüber Sauerstoff und Wasser.
- 2) kovalente Verbindungen wie das $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Es ist der typische Vertreter für die leichtflüchtigen, thermisch wenig stabilen und gegen Luft und Feuchtigkeit äußerst reaktiven Boranate. Die BH_4^- -Gruppe ist über Hydridbrücken an das Metallzentrum gebunden.

In der Folgezeit wurde noch eine Vielzahl von Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ dargestellt⁸. Die Alkali- und Erdalkalimetalle (Be ausgenommen) bilden ionische Boranate. Die Verbindungen des vierwertigen Thoriums, Urans, Neptuniums und Plutoniums erwiesen sich als kovalent. Vor allem $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ erregte wegen seiner hohen Flüchtigkeit erhöhte Aufmerksamkeit und schien für die Isotopentrennung geeignet. Hingegen zählt das nichtflüchtige $\text{U}(\text{BH}_4)_3$, wie wir heute wissen, nicht zu den salzartigen Boranaten, sondern zu polymeren kovalenten Boranaten. Neben den Lanthanidenboranaten, deren erste Vertreter in den späten 50er Jahren dargestellt wurden,

galten die präparativen Bemühungen seit Mitte der 40er Jahre vor allem auch den Übergangsmetallboranaten. Dabei erwiesen sich die Verbindungen des Zr(IV) und Hf(IV) und in stark untergeordnetem Maß auch des Ti(III) als thermisch relativ stabil. $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, ein d^{10} -Elementboranat zersetzt sich bei Raumtemperatur ebenfalls nicht.

Soweit von anderen Übergangsmetallen Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ beschrieben sind, werden diese bei tiefen Temperaturen dargestellt und durch das analytische Verhältnis $\text{M} : \text{B} : \text{H}$ charakterisiert*. Außer den "binären" Boranaten fand man eine Reihe von komplexen Boranaten $\text{M}_n[\text{M}'(\text{BH}_4)_{n+m}]$, die ursprünglich als Tripelhydride bezeichnet worden waren, die aber richtiger "Boratomometallate" genannt werden müssen. Die Lithium-boratomometallate $\text{Li}_n^{\text{+m}} \text{M}(\text{BH}_4)_{n+m}$ ($\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$) konnten zum Teil nur schwer charakterisiert werden, da sie als ölige Äthersolvate anfallen und zum Zeitpunkt ihrer ersten Darstellung weder IR- noch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.

Um eine Zersetzung der Übergangsmetallboranate zu vermeiden, muß die Reduktion des Metalls verhindert und deswegen die Elektronendichte am Metall erhöht werden. Das heißt, es müssen elektronenliefernde Liganden an das Zentralatom gebracht werden. Äther stabilisiert die Verbindungen nur leidlich und selbst Pyridin zeigte, etwa beim Titan, keinen gravierenden Einfluß¹⁶. Dagegen konnten Nöth und Hartwimmer 1960 durch Einführung von Cyclopentadienyl-liganden eine merkliche Stabilisierung von Ti(III)-boranaten er-

* Verbindungen der Form $\text{M}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_n$ sind ionisch und sollen in diesem Zusammenhang außer Acht gelassen werden.

reichen¹¹. Damit erhielt die Boranatchemie einen wichtigen Anstoß: In der Folgezeit wurde eine große Anzahl von komplexen Boranaten beschrieben. Nach dem Cyclopentadienyl wurden in zunehmendem Maß auch Phosphine als Liganden eingesetzt. In Ausnahmefällen wurde auch durch CO, N₂ oder durch eine Kombination verschiedener Donatoren der Zersetzung entgegengewirkt. Eine Übersicht über die bisher auf diese Weise stabilisierten Übergangsmetallboranate vermittelt Tabelle 1.

Im Fall des Titans wurde in jüngster Zeit auch Stabilisierung durch Alkoxy-¹² bzw. Amidgruppen^{13,14,16} am Metall erreicht. Aus der Tabelle lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- 1) Bei Raumtemperatur sind außer dem Zinkboranat nur die Boranate der IV.Nebengruppe ohne zusätzliche Liganden stabil.
- 2) Die bei tiefer Temperatur dargestellten Verbindungen der anderen Gruppen werden beim Übergang von der 1. zur 2. und 3.Übergangsreihe zunehmend instabiler und lassen sich etwa beim Hg überhaupt nicht mehr nachweisen.
- 3) Von der III. bis zur VII.Nebengruppe sind keine Boranate mit Phosphinliganden beschrieben (im Fall von Zr und Hf werden Phosphine sogar zur Darstellung von den Hydriden aus den Boranaten als BH₃-Fänger eingesetzt):



- 4) In der rechten Hälfte der Tabelle, d.h. ab Gruppe VII existieren keine Cyclopentadienylboranate*.

* Bei dem von Stone und Mitarbeitern beschriebenen 5η-CpRu(PPh₃)-BH₄¹⁵ handelt es sich wie auf S. 41 noch gezeigt wird, um ein Gemisch von BH₃PPh₃ mit einem Rutheniumhydrid. Auch beim Nickel gibt es keine Anzeichen für ein Cyclopentadienylboranat: Vorversuche mit 5η-Cp(PPh₃)NiCl und LiBH₄ führten zu reduktiver Zersetzung.

5) Von den Elementen Tc, Re, Os, Pt und Hg sind bisher keine Boranate bekannt.

Tabelle 1 : Periodensystem der Übergangsmetallboranate

III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			I B	II B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
III s	III n s cp -OR -NR ₂	III(n) cp	II(s)	III(n) II(n) I c	II(n)	II(n) L Lc I L	II(n) L	I(n) L	II s
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
III s	IV n cp	III cp IV cp	VI cp O C		II L LC	I CL L II L	II L	I(n) L	II(n) (s)
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Jr	Pt	Au	Hg
III	IV n cp	III cp	VI cp			I CL III L		III(n) I(n)	

n = nicht ligandenstabilisiert

L = Phosphinligand

Cp= 5 π -Cyclopentadienylligand

C = Carbonyl- oder Stickstoffligand

S = Solvat

Eingeklammerte Angaben stehen für bei Raumtemperatur nicht stabile Verbindungen

1.2 Aufgabenstellung

Die gravierenden Unterschiede in der thermischen Stabilität und der Stabilisierungsmöglichkeit von Boranaten der Übergangsmetalle werfen eine Reihe von Problemen auf, auf die in der vorliegenden Arbeit eingegangen werden soll:

- 1) Wie wirkt sich die Wahl des Liganden an einem gegebenen System auf die thermische Stabilität aus?

Um über die Frage Auskunft zu erhalten, wurde als Zentralatom ein Metall mit einheitlicher Oxidationsstufe, hier Cu(I), und als Liganden Verbindungen des Phosphor(III) gewählt, da die Elektronendonorfähigkeit der Phosphine PX_3 vom Substituenten X gesteuert wird. Da Ag(I) leichter als Cu(I) reduziert wird, sollten zum Vergleich auch einige Phosphinkomplexe L_2AgBH_4 untersucht werden. Bei Beginn der Untersuchungen war $(PPh_3)_2CuBH_4$ 1 bekannt¹⁷⁻¹⁹.

- 2) Weiterer Aufschluß sollte durch Versuche am Wolfram gewonnen werden, das eine Vielfalt von Variationsmöglichkeiten bietet:
 - a) durch Variation der Oxidationsstufen,
 - b) durch Variation neutraler und anionischer Liganden,
 - c) durch Variation der Synthesewege.

Für die Wahl des Wolframs als geeignetes Zentralatom kam hinzu, daß bei niedrigen Oxidationsstufen Clusterbildung u.U. unter Inkorporation des Bors erwartet werden dürfte, und die eventuell entstehenden Komplexe oder Produkte mögliche Katalysatoren der Olefinmetathese oder der Hydrierung sein könnten.

- 3) Schließlich sollte noch die Abstufung innerhalb einer Übergangsmetallreihe beobachtet werden. Dazu bieten die Elemente Niob und Tantal Gelegenheit, zumal deren Cp-stabilisierte Bora-

nate bekannt sind^{45,55}. Sie stehen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Zr und Hf mit ihren beständigen ligandfreien Verbindungen $M(BH_4)_4$. Hingegen gab es noch keine Hinweise in der Literatur auf $Nb(BH_4)_n$ oder $Ta(BH_4)_n$. Deren Darstellung sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden.

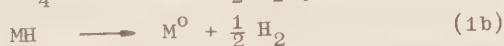
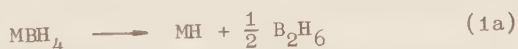
Über diese - unter den vorstehend beschriebenen Gesichtspunkten durchgeführten - Untersuchungen wird nachfolgend berichtet.

2 Beschreibung der Ergebnisse

=====

2.1 Kupfer(I)- und Silber(I)-Boranate

Die Darstellung der ligandfreien Verbindungen CuBH_4 und AgBH_4 gelang 1952 erstmals E.Wiberg und W.Henle^{10,20,21} und wurde später von Klinger bestätigt²². Die aus den Metallhalogeniden mit Lithiumboranat dargestellten Verbindungen MBH_4 zersetzen sich auch in der Kälte rasch nach Gl.(1):



Die Zersetzungstemperatur liegt beim Kupfer bei -20°C , beim Silber bei -30°C . Zugabe von Pyridin zu CuBH_4 hat einen stabilisierenden Effekt; allerdings wurde das entstehende grüne Produkt nicht charakterisiert¹⁰.

Erst durch den Einsatz von Triarylphosphinen als Liganden konnte die Zersetzungsschwelle des Kupferboranats weit heraufgesetzt werden. Davidson¹⁷ und Cariati¹⁸ erhielten das bei Raumtemperatur stabile Bis(triphenylphosphin)kupfer(I)-boranat $(\text{PPh}_3)_2\text{CuBH}_4$ 1, dessen Struktur (vgl.Abb.1) von St.Lippard bestimmt wurde^{24,25}.

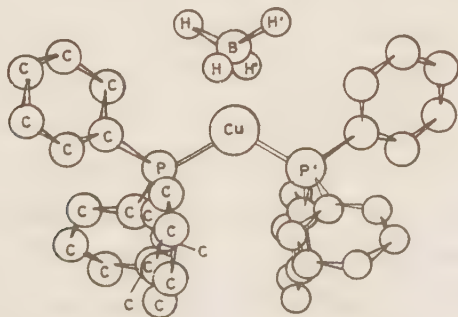


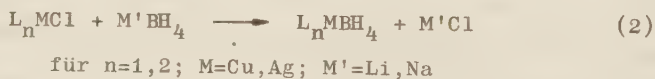
Abbildung 1: Molekülstruktur von $(\text{PPh}_3)_2\text{CuBH}_4$ (ohne Phenylprotonen)

Weitere stabile, komplexe Kupferboranate L_2CuBH_4 konnte Lippard¹⁹ durch Einsatz von Arylphosphinen PR_3 , deren Phenylgruppen am Ring eine Methyl- oder Methoxygruppe tragen, darstellen.

In der vorliegenden Arbeit war zu untersuchen, wie sich starke Änderungen im Donor-Akzeptorverhalten der Liganden einerseits, und die Stereochemie am Phosphorliganden andererseits auf die Stabilität der Boranate des Kupfers bzw. Silbers auswirken. Hierzu wurde eine Reihe von Phosphinen PX_3 als Liganden gewählt und die Donorfunktion des Phosphors durch Variation von X (X = Aryl-, Alkyl, Alkoxy-, Phenoxy- und Dimethylaminogruppen) beeinflusst.

2.1.1 Darstellung der Boranate

Die zur Synthese von Übergangsmetallboranaten am häufigsten verwendbare Halogenid/Boranat-Metathese nach (2) verlief auch bei den hier untersuchten Kupfer- und Silberkomplexen erfolgreich.



In der Regel sorgt dabei die Schwerlöslichkeit der Alkalihalogenide in organischen Lösungsmitteln für die Verschiebung eventueller Gleichgewichte nach rechts. Bei den Arylphosphinen PR_3 ($R = Ph$, $p-MeC_6H_4$, $m-MeC_6H_4$, $p-MeOC_6H_4$) konnte durch Verwendung von Natriumboratan und Äthanol als Lösungsmittel das komplexe Kupferboranat ausgefällt werden. Bei den übrigen Liganden mußte aus Stabilitätsgründen auch immer zu weniger protonenaktiven Lösungsmitteln, zum Teil auch zu tieferen Temperaturen übergegangen werden. Durch beide Maßnahmen wurde die Löslichkeit der Ausgangsverbindungen herabgesetzt. Das führte dazu, daß die Reaktionen nicht mehr in ho-

mogener Phase durchgeführt werden konnten. Dies brachte längere Reaktionszeiten mit sich. Soweit möglich, wurde noch mit LiBH_4 in Diäthyläther umgesetzt. Dabei leistete der Löslichkeitsunterschied vom löslichen LiBH_4 zum sehr schwerlöslichen LiCl noch Gewähr für eine günstige Gleichgewichtsverschiebung. Im Fall der Phosphit-kupferchlorid-komplexe erwiesen sich jedoch die eingesetzten Verbindungen bei den hier notwendigen tieferen Temperaturen (z.T. -78°C) schon als schwerlöslich. Hier zeigte sich Toluol als das günstigere Reaktionsmedium. In all diesen Fällen wurde im Reaktionsgemisch auch nach Tagen noch Ausgangsverbindung gefunden. Zudem ließ sich L_2CuBH_4 nicht unzersetzt abtrennen. Deshalb wurde auch, soweit am Phosphin Alkoxy- oder Phenoxygruppen gebunden waren, die Existenz entsprechender Boranate nur über die ^{11}B -NMR-Spektroskopie sowie über die Zersetzungsprodukte (s.S. 106) nachgewiesen.

2.1.2 Thermische Zersetzung von L_2CuBH_4

Die Literatur enthält wenig konkrete Angaben über die Produkte der thermischen Zersetzung von Boranaten. Von $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ weiß man, daß es bei 100°C zu $\text{U}(\text{BH}_4)_3$ abgebaut wird. Dieses verliert bei 150°C Wasserstoff. Die Frage, ob dabei ein Uranborid oder nur Uran neben Bor entsteht, ist ungeklärt²⁵. Reaktionen, bei denen die erwarteten Boranate nicht unzersetzt isoliert werden können, bleiben häufig wegen der undefinierten Zersetzungsprodukte unbeschrieben. Im Falle des Kobaltboranats wurden sie näher untersucht: Die Umsetzung von CoCl_2 mit NaBH_4 liefert ein schwarzes, pyrophores Produkt, das sich aus Löslichkeitsgründen nicht vom gebildeten NaCl befreien läßt. Es wird einerseits als $(\text{Co}_2\text{B})_5\text{H}_3$ ²⁶

von anderen Autoren aber als Co_2B beschrieben²⁷. Das Vorliegen eines definierten Zersetzungsprodukts ist also fraglich.

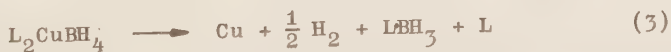
Henle¹⁰ berichtet, daß beim Erwärmen von CuBH_4 bzw. AgBH_4 neben dem Metall, Wasserstoff und Diboran auch noch elementares Bor entsteht. Dagegen hat Lippard¹⁹ den schwarzen Rückstand, der bei der Reaktion Bis(trialkylphosphin-)kupferchlorid bzw. analogen Arsin- und Stibinkomplexen mit NaBH_4 neben Wasserstoff entsteht, nicht näher untersucht.

Wie verläuft die Zersetzung der thermisch wenig stabilen Phosphitkomplexe des CuBH_4 ? Das Produkt der Umsetzung von $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ mit NaBH_4 liefert bei tiefer Temperatur ein 1:4:6:4:1-Quintett im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -26.6ppm $J(^{11}\text{B}^1\text{H}):92\text{ Hz}$. Danach liegt unter -30°C die Verbindung $(\text{P}(\text{OMe})_3)_2\text{CuBH}_4$ vor. Bei Erhöhung der Temperatur entsteht Wasserstoff und an der Gefäßwand setzt sich ein Kupferspiegel ab. Beim langsamen Erwärmen entsteht zum Teil auch ein etwas dunkler gefärbter Niederschlag, beim raschen Auftauen ist das im verstärkten Maß der Fall. Bei der Zersetzung entsteht ein halbes Äquivalent H_2 pro Kupfer, d.h. Kupfer(I) wird reduziert zum Kupfer(0), das sich beim langsamen Erwärmen als Spiegel abscheidet, andernfalls in fein verteilter Form ausfällt. Beim löslichen Anteil wurden im Protonenspektrum zwei Dubletts gleicher Intensität bei 3.35 und 3.49ppm mit Aufspaltungen von 10.0 bzw. 10.4 Hz registriert. Das ^{31}P -Spektrum zeigte - ebenfalls in vergleichbarer Intensität - ein Quartett bei 117.9ppm mit einer Aufspaltung von 97.0 Hz und ein Singulett bei 139.1ppm . Dies belegt gemäß Literaturwerten* eindeutig das

* $(\text{MeO})_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ Quartett $+118\text{ppm}$, $97,2\text{ Hz}$; $\text{P}(\text{OMe})_3$ $+140.5\text{ppm}$ ⁶⁸

Vorliegen von $\text{P(OMe)}_3 \cdot \text{BH}_3$ neben P(OMe)_3 . Schließlich wird das Auftreten des BH_3 -Addukts auch noch durch ein Pseudoquintett im ^{11}B -NMR bei -44.95ppm mit einer Kopplungskonstante von 96.5 Hz bewiesen*. Das Addukt $(\text{MeO})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ konnte nach Abtrennen des Lösungsmittels und von P(OMe)_3 isoliert und charakterisiert werden. Außerdem blieb nach dem Herauslösen des NaCl aus dem Rückstand nur noch reines Kupfer zurück. Analoge NMR-Ergebnisse fanden sich auch bei den Triphenylphosphit-Komplexen. Elementares Kupfer tritt stets bei der Zersetzung aller L_2CuBH_4 -Verbindungen auf. Das Vorliegen von $\text{L} \cdot \text{BH}_3$ -Addukten folgt aus den IR-Spektren des Rückstands (B-H-Valenzschwingungen).

Die von Davidson¹⁷ bei der lösungsmittelfreien Zersetzung von 1 beobachtete Bildung von Kupfer, Wasserstoff, Triphenylphosphin und dem entsprechenden Boranaddukt stehen voll im Einklang mit diesen Ergebnissen. Unabhängig von der Art des Phosphins und von der Anwesenheit eines Lösungsmittels ergibt sich für die thermische Zersetzung der Verbindungen L_2CuBH_4 folgende Reaktionsgleichung:



Für die Entstehung von Bor, auf das aus der H_2 -Entwicklung bei der CuBH_4 -Zersetzung geschlossen wurde¹⁰, gibt es bei den komplexen Kupferboranaten keine Anhaltspunkte. Hier determiniert die Bildung des Phosphin-Borans den Reaktionsablauf. Diese Verbindungen sind auch unter dem Einfluß von möglicherweise katalytisch wirkendem Cu^{10} stabil**.

* Quintett bei -45.1ppm , 97 Hz ³⁹

** Da sich nach dem Auftreten von Kupfer eine raschere Zersetzung der entsprechenden Boranate beobachten läßt, kann eine katalytische Wirkung von elementarem Kupfer für die Zersetzung nach (3) angenommen werden.

2.1.3 Stabilität der Kupfer- und Silberboranate in Abhängigkeit von den Liganden

Wie eingangs erwähnt, zersetzen sich die reinen Boranate des Kupfers und Silbers bei relativ tiefen Temperaturen unter BH_3^- -Abspaltung und anschließender Reduktion nach Gl.(1), und zwar Silberboranat leichter als Kupferboranat. Dies ist auf Grund des Redoxpotentials dieser Elemente verständlich. Wallbridge⁸ machte auf einen qualitativen Zusammenhang zwischen der Elektronegativität eines Elements und der Stabilität seines Boranats aufmerksam. Während Elemente mit einer Elektronegativität, die wesentlich kleiner ist als die des Bors, stabile Boranate bilden, lassen sich von solchen mit ähnlichen oder gar größeren Werten keine beständigen Boranate darstellen*. In Tabelle 2 werden die wichtigsten Elektronegativitätswerte für die Nebengruppenelemente aufgeführt²⁸.

Tabelle 2: Elektronegativitätswerte der Nebengruppenelemente

Sc	Ti	V		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.3	1.6	III1.4	II1.3	II1.3	II1.65	1.7	2.0	I1.8	1.5	
		IV1.7	III1.5	III1.5	III1.8					
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
1.2	1.48	1.7	IV1.6	V1.9	III2.05	1.9	2.0	1.9	1.5	
			IV2.1							
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
1.2	1.4	III1.3	IV1.6	V1.8	1.9	1.9	2.2	1.9	1.8	
		V1.7	VI2.0	VII2.2						

Für Bor wird meist der Wert 1.9 (bei anderen Bestimmungsmethoden 2.0) angegeben. Hieraus wird ersichtlich, daß Cu(I) und Ag(I),

* Auch Redoxpotentiale können dazu als Kriterium herangezogen werden. Jedoch handelt es sich dabei in der Regel um Werte in wässrigen oder doch sehr polaren Systemen.

denen fast die gleiche Elektronegativität wie dem Bor zukommt, weniger stabile Boranate bilden als z.B. Zr, dessen Elektronegativität um eine halbe Einheit geringer ist als die des Bors, oder gar Na mit einer Elektronegativität von nur 0.9. Durch Koordination von σ -Donatoren an ein Zentralatom kann man dessen Elektronegativität herabsetzen. Die Boranate müßten dadurch nach der genannten Regel stabilisiert werden. Noch anschaulicher läßt sich der Stabilisierungseffekt nach Gutmann²⁵ interpretieren: Ein stark elektronegatives Metallkation reagiert mit einem gut reduzierenden Anion als Elektronenakzeptor, d.h. es wird reduziert und damit ist die Verbindung in der Regel irreversibel zersetzt. Durch Einführung von Liganden wird die Elektronenakzeptorkapazität des Metallkations herabgesetzt. Es tritt daher nicht mehr als Elektronenakzeptor sondern als Elektronenpaarakzeptor auf, d.h. seine formale Oxidationsstufe bleibt erhalten.

Im speziellen Fall von Kupfer und auch Silber wurden Triphenylphosphin und einige ähnliche Phosphine zur Stabilitätserhöhung eingesetzt^{17,18,20}. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuBH}_4$ 1 ist bereits in Lösung bis 40°C stabil und zersetzt sich im festen Zustand erst bei etwa 170°C. Ähnlich stabil sind die Verbindungen $[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$, 2 $[(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$, 3 und $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$, 4, ebenso wie der durch BH_4 verbrückte zweikernige kationische Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuBH}_4\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, 5³⁰.

Eine zusätzliche Stabilisierung bringt der Chelateffekt:

$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)\text{CuBH}_4$, 6¹⁸, zersetzt sich erst > 190°C. Der Silberkomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{AgBH}_4$, 7³¹, ist ähnlich stabil wie sein Kupferanaloges.

Aus dieser Auflistung geht hervor, daß vorwiegend Liganden des

P(III) eingesetzt wurden, die über eine mittlere Basizität verfügen.

Durch partielle oder vollständige Substitution der Arylgruppen am Phosphor läßt sich die Basizität der Liganden in einem weiten Bereich variieren. So wird durch Einführen von Alkylgruppen die σ -Donorfähigkeit der Phosphine gesteigert, durch R_2N -Gruppen kann sie ebenfalls zunehmen, RO-Gruppen senken sie hingegen. Die Kupferboranate 1-13 ordnen sich

$(Ph_2MeP)_2CuBH_4$	<u>8</u>	$[Ph_2(Me_2N)P]_2CuBH_4$	<u>9</u>
$[Ph(Me_2N)_2P]_2CuBH_4$	<u>10</u>	$[(Me_2N)_3P]_2CuBH_4$	<u>11</u>
$[(Me_2N)_3P]CuBH_4$	<u>12</u>	$(pip_3P)CuBH_4$	<u>13</u>

wie folgt in eine Stabilitätsreihe ein: (in Klammern Zersetzungstemperaturen in $[^{\circ}C]$): $\underline{6}(192) > \underline{5}(174) > \underline{2}(170) > \underline{1}(168) > \underline{4}(166) > \underline{3}(149) > \underline{10}(135) > \underline{7}(133) > \underline{9}(105) \approx \underline{13}(105) > \underline{8}(93) > \underline{12}(91) > \underline{11}(65)$

Durch Einführen von Alkoxy- bzw. Phenoxygruppen am Phosphor entstehen Boranatkomplexe, die bei Raumtemperatur instabil sind und auch bei $-30^{\circ}C$ rasch zerfallen. Ihr intermediäres Auftreten folgt aus den ^{11}B -NMR-Spektren sowie ihren Zersetzungsprodukten. Hierzu zählen die Verbindungen 15-20.

$[(MeO)_3P]_2CuBH_4$	<u>15</u>	$[(Pr^iO)_3P]_2CuBH_4$	<u>16</u>
$[(PhO)_3P]_2CuBH_4$	<u>17</u>	$[Ph(PhO)_2P]_2CuBH_4$	<u>18</u>
$[Ph_2(PhO)P]_2CuBH_4$	<u>19</u>	$[(Bu^tO)_3P]CuBH_4$	<u>20</u>

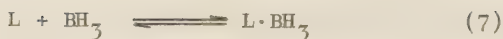
Ihre Stabilität in Lösung (Auftreten von Cu) ergibt sich nach qualitativen Beobachtungen (in Klammern Beginn der Zersetzung in $[^{\circ}C]$): $\underline{19}(-20) \approx \underline{18}(-20) > \underline{15}(-30) > \underline{17}(-40) > \underline{16}(-50) > \underline{20}(-78)$.

Überhaupt nicht charakterisiert werden konnten die Verbindungen mit den Liganden PCy_3 , PBu_3^n , $\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$, $(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ sowie mit AsPh_3 und SbPh_3 .

Im Vergleich mit Ph_3P bewirkt die Einführung von R_2N -Gruppen am Phosphor eine Destabilisierung des Boranats, desgleichen Alkylgruppen. Da die Verbindungen nicht alle auf dem gleichen Weg dargestellt werden konnten, und außerdem die Angaben zu den Verbindungen 2-5 und 7 von verschiedenen Autoren stammen, können die Zersetzungspunkte natürlich nur einen ungefähren Gang in der Stabilität zeigen. Die Zersetzungspunkte liegen z.Teil über den Schmelzpunkten der Verbindungen. Daher treten Phänomene auf, wie sie auch für Lösungen gelten (s.w.u.). Überraschend ist, daß sich auch Methylgruppen destabilisierend auswirken. Hierauf wird ebenfalls später (s.S. 17) eingegangen. Der für die Reinsubstanzen angegebene Trend gilt weitgehend auch für die Stabilität dieser Verbindungen in Lösung. So zersetzt sich 1 nach Angaben ab etwa 40°C^{17} , 11 und 12 als amidsubstituierte Spezies bei Raumtemperatur und die Phosphitverbindungen weit unter 0°C .

Zur Interpretation der Zersetzung in Lösung und in der Schmelze sollen die Gleichgewichte (4) bis (8) herangezogen werden. Dabei wird zunächst davon ausgegangen, daß einerseits der Ligand und das dem Boranat zugeordnete Metallhydrid L_2CuH als BH_3 -Akzeptoren andererseits " BH_3 " als Lewisäure miteinander in Beziehung stehen. Eine alternative Betrachtungsweise geht von der Wechselwirkung des Hydridions als Lewis-Base mit den beiden Lewis-Säuren " BH_3 " und L_2Cu^+ aus. Sie wird weiter unten diskutiert.





Dabei sind noch nicht berücksichtigt Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder mit noch vorhandenem Ausgangsmaterial (während der Darstellung) sowie intramolekulare Reaktionen. Zur Diskussion der thermischen Stabilität der Boranate anhand dieser Gleichgewichte sind die drei wichtigsten Kriterien:

Donoreigenschaft der Liganden,

Stereochemie,

Hart/Weich-Verhalten.

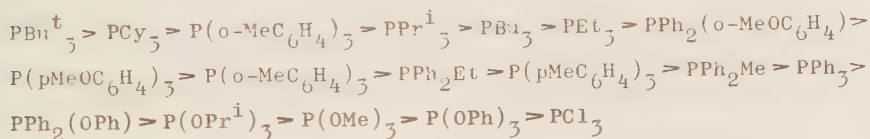
2.1.3.1 Donoreigenschaft der Liganden

Zunächst muß ein geeigneter Maßstab für die Elektronenpaar-Donoreigenschaft, d.h. die Lewis-Basizität gesucht werden. Zieht man die Daten der Protonierungskonstanten⁷² von Phosphinen heran, so werden damit die Verhältnisse am Komplex nur ungenügend wiedergegeben.

Am brauchbarsten erscheint eine Abschätzung, wie sie C.A.Tolman³² für eine große Zahl von Liganden L am Verbindungstyp $LNi(CO)_3$ vorgenommen hat. Dabei wurde die Änderung der CO-Valenzschwingung A_1 als Maßstab für die Basizität der Liganden verwendet. Der Vergleich ist besonders günstig, da das $Ni(0)$ isoelektronisch mit $Cu(I)$ bzw. $Ag(I)$ ist, und die Nickelverbindungen wie die hier untersuchten Kupfer- und wohl auch Silberverbindungen tetraedrisch koordiniert sind. Dazu sei auf die Struktur von 1 (s.Abb.1) verwiesen, die aus Gründen der IR-Analogie auch bei den anderen Verbindungen auftreten sollte.

Mit zunehmender ν_{CO} und abnehmender Basizität ergibt sich die in Tab.3 auszugsweise wiedergegebene Reihenfolge.

Tabelle 3 Abnahme der Basizität von Phosphinen nach Tolman³²

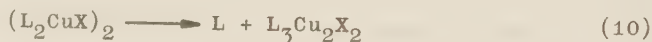


Geht man von der Annahme aus, daß die Basizität der Phosphinliganden alleiniger Maßstab ihrer stabilisierenden Wirkung ist, so steht damit die beobachtete Destabilisierung beim Übergang von den Triarylphosphinen zu den Phosphiten voll im Einklang. Aminophosphine sind zwar in Tabelle 3 nicht berücksichtigt, aber es ist nicht überraschend, daß sie auf Grund ihrer Basizität eher zur Stabilisierung beitragen als Phosphite.

Dagegen steht die experimentelle Erfahrung mit den extrem instabilen Trialkylphosphinkomplexen im krassen Gegensatz zur Basizitätsreihe: Trialkylphosphinkupferboranat müßte stabiler sein als die Triarylphosphinkupferboranate. Wie läßt sich dieser Widerspruch lösen? Steigende Donorfähigkeit des Liganden bewirkt nicht nur eine Stabilisierung des Komplexes, sondern beeinflusst in Lösung oder Schmelze auch die Lage der Gleichgewichte (4)-(9). So werden dadurch wohl die Reaktionen (4), (6) und (8) nach links verschoben, (5) und (7) verlagern sich jedoch nach rechts. Die steigende Bildungstendenz des Boran-Addukts nach (5) oder (7) beeinflusst alle anderen Gleichgewichte, und wenn erst einmal der irreversible Schritt (9) eingeleitet ist, so geht eine Zersetzung offenbar autokatalytisch weiter.

Für das Abdissoziieren von Liganden aus Kupferkomplexen nach (4)

gibt es in der Literatur genügend Hinweise. Energetische Hilfestellung leisten hier Cl-verbrückte Kupferkomplexe³³. So liegen die L_2CuX -Komplexe im Festkörper als chlorverbrückte Dimere vor. In Lösung ist deren Molekularmasse jedoch wesentlich kleiner. Dies ist, wie die Autoren³³ durch NMR-Versuche zeigten, weniger auf eine Monomerisierung, als auf Liganddissoziation gemäß (10) zurückzuführen.



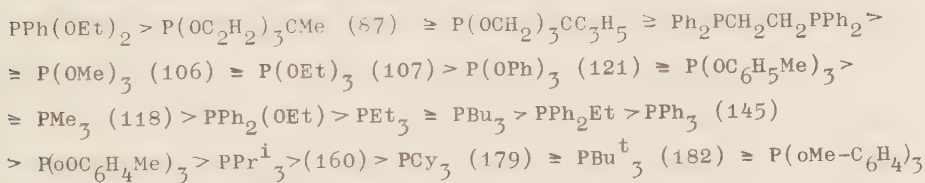
Die Lage dieses Gleichgewichts hängt aber nicht so sehr von der Basizität des Phosphins L, sondern mehr vom Raumanspruch der Liganden ab, der im folgenden diskutiert werden soll.

2.1.3.2 Raumanspruch der Liganden

Auch Tolman³² kam bei tetraedrischen Nickel(0)-Komplexen zu dem Schluß, daß sehr gute Liganden häufig recht labile Komplexe bilden. Er ordnete eine Anzahl von Phosphinen nach steigender Liganddissoziation ein. Der Raumbedarf von L wird dabei durch einen Kegel mit der Kegelspitze im Zentralatom festgelegt. Den Öffnungswinkel der Kegel berechnete er unter folgenden vereinfachten Annahmen: Der M-P-Abstand beträgt einheitlich $2.28 \overset{0}{\text{Å}}$ und der Phosphor besitzt tetraedrische Koordination. Die Reste X am Phosphor wurden in die raumsparendste Anordnung gebracht. Bei den Phosphin-Kupferkomplexen liegt das isoelektronische Zentralatom ebenfalls in tetraedrischer Umgebung vor. Auch der M-P-Abstand, der bei der Verbindung 1 mit $2.276 \overset{0}{\text{Å}}$ angegeben wird^{23,24}, läßt sich vergleichen. Deshalb wird die beim Nickel gefundene Dissozia-

tionsreihe unter Berücksichtigung der Öffnungswinkel, die in Tab.4 wiedergegeben wird, auch zur Diskussion der Verhältnisse an den Kupferkomplexen herangezogen.

Tabelle 4; Reihe der abnehmenden Stabilität der Liganden mit P
Öffnungswinkel (in Grad) der Kegel in Klammern



Stärkere Dissoziation bedeutet in unserem Fall eine größere Verschiebung der Gleichgewichte (4) und (8) nach rechts und damit auch von (5) und (7). Damit gewinnt die irreversible Zersetzung nach (9) an Bedeutung. Hieraus erklärt sich das Verhalten von PCy_3 als Ligand, der trotz hoher Basizität keinen stabilen Kupferboranat-Komplex ergibt. Umgekehrt kommt im Fall der Phosphite trotz der kinetischen Vorteile die geringere Donorfähigkeit zum Tragen. Geringe Unterschiede wie etwa zwischen $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ stehen mit beiden Einflüssen in Einklang. Ungeklärt bleibt jedoch die Tatsache, daß trotz geringerer Basizität und größerer Labilität die Arylphosphinkomplexe ungleich stabiler sind als die Verbindungen mit unverzweigten Alkylphosphinen, die aus beiden Gründen beständiger sein sollten.

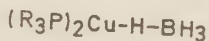
Dazu wurde schon bei den Basizitätsbetrachtungen die Bildungstendenz der Boranaddukte ins Feld geführt. Dabei dürfte auch die Härte der jeweiligen Basen bzw. Säuren eine Rolle spielen.

2.1.3.3 Hart/Weich-Verhalten

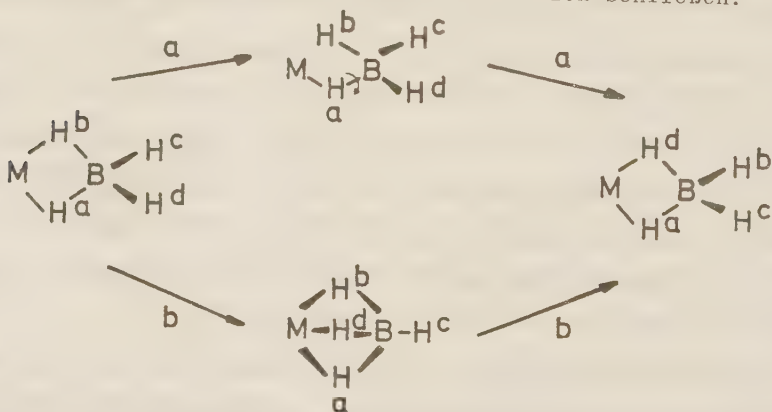
Trialkylphosphine zählen zu den sehr weichen Basen, " BH_3 " zu den weichen Säuren. Es bildet sogar mit CO ein Addukt⁶⁹. Somit sollte die Bildung von $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ begünstigt sein, und dies müßte zu einer Verschiebung des Gleichgewichts (7) nach rechts mit allen Folgen führen.

Betrachtet man dieses Problem aber unter einem anderen Aspekt, so werden diese Einflüsse deutlicher sichtbar.

Die bereits erwähnte Konkurrenz der beiden Lewissäuren L_2Cu^+ und " BH_3 " um ein Hydrid-Ion wird in der folgenden Darstellung besonders deutlich:



Zwar ist die doppelt wasserstoffverbrückte Struktur der Kupferboranate eindeutig geklärt, jedoch muß man wegen der Äquivalenz der Protonen im NMR-Spektrum auf rasche Fluktuation schließen.



Dazu wird als Übergangszustand einerseits ein dreifach verbrückter Komplex, andererseits auch ein einfachverbrückter Zustand der oben angegebenen Form postuliert. Auf jeden Fall konkurrieren aber zwei Säuren um eine extrem weiche Base. Geht man nun von den Trialkyl-

phosphiten zu den Trialkylphosphinen über, so wird das L_2Cu^+ einerseits weniger sauer und andererseits immer weicher. Die besonders weiche Säure $(Alkyl_3P)_2Cu^+$ "paßt" damit am besten zum weichen Hydrid. Daher wird die " BH_3 "-Abspaltung begünstigt, wobei " BH_3 " seinerseits wieder um die Liganden am Metall konkurrieren kann und somit die Gleichgewichte in Richtung der Zersetzung verschiebt. Dagegen müßte bei den Phosphiten nach diesem Modell die erhöhte Acidität zum Tragen kommen. In den dazwischen liegenden Fällen sollte das H^- vom weichen BH_3 bevorzugt gebunden werden und das gebildete BH_4^- daher am Metallkation koordinieren. Um allerdings genau zu entscheiden, ab wann die Basizität entscheidend wird, fehlt es an quantitativen Abstufungen im Hart-Weich-Prinzip.

Zu einer Klärung könnten hier zwei neuerdings fast gleichzeitig gefundene Verbindungen beitragen:

$(Ph_2PCH_2)_3CMeCuBH_4$ ³⁴ 42 und $(MePh_2P)_3CuBH_4$ ³⁵ 43. Für beide Verbindungen belegen die IR-Spektren eine einfache Wasserstoffbrücke $Cu-H-BH_3$. Das ist auch plausibel für die Annahme von Tetraoordination am Kupfer(I). Damit entsprechen 42 und 43 dem oben diskutierten Übergangszustand. Gerade beim dreizähligen Liganden 42 kann unter Umständen durch Substitution der Phenylgruppen* die BH_3 -Konzentration in der Reaktionsmischung meßbar erhöht werden, ohne daß es gleich zur Adduktbildung mit dem Chelatliganden kommt.

* z.B. Verwendung von $(Et_2PCH_2)_3CMe$ als Ligand

2.1.4 Spektroskopische Untersuchung von Kupferboranaten

2.1.4.1 Infrarotspektren

Während im NMR-Spektrum wegen der schnellen Fluktuation der BH_4 -Gruppe nicht zwischen brückenständigem und endständigem Wasserstoff unterschieden werden kann, ist das bei der höheren Zeitauflösung mit dem IR-Spektrum ohne weiteres möglich.

Prinzipiell hat eine BH_4 -Einheit vier verschiedene Möglichkeiten, um mit einem Metall in Wechselwirkung zu treten: entweder als freies tetraedrisches Anion(I) oder kovalent mit ein(II), zwei(III) oder drei(IV) Wasserstoffbrückenbindungen (Abb.2)

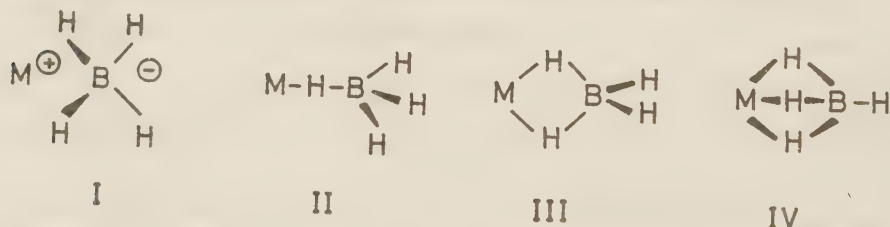


Abbildung 2 Möglichkeiten der Koordination von BH_4 an Metalle

Allen vier Gruppierungen kann vereinfachend eine lokale Symmetrie zugeordnet werden. Daraus läßt sich die Zahl der IR-aktiven Schwingungen vorhersagen (Tab.5). Umgekehrt wird in der Regel das IR-Spektrum zur Strukturannahme herangezogen.

Tabelle 5: Symmetrie und Zahl der B-H-Valenzschwingungen bei Boranaten

Typ	I	II	III	IV
lokale Symmetrie	Td	C_{3v}	C_{2v}	C_{3v}
ν_{BH} term	1	2	2	1
$\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$	0	1	2	2

Die Schwingungen der terminalen und brückenständigen Wasserstoffatome der dargestellten und in der Literatur beschriebenen Boranate von Kupfer und Silber sind in Tab.6 aufgeführt.

Tabelle 6: B-H-Valenzschwingungen von Kupfer- und Silberboranaten (alle Werte für Nujol-Suspension)

Verb. Nr.	Verbindung	$\nu_{\text{BH}_{\text{term}}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{BH}_{\text{br}}} [\text{cm}^{-1}]$	Lit.	
<u>1</u>	$(\text{PPh}_3)_2\text{CuBH}_4$	2395vs 2392s 2385 2420vs	2360sh 2350sh 2353 2400s	1987s 1927s 1984 1924 2001 1959 2010 1939	- 19 17 18
<u>2</u>	$[(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$	2382s	2343	1990 1930	19
<u>3</u>	$[(m\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$	2380s	2343sh	2018 1944	19
<u>4</u>	$[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{CuBH}_4$	2385s	2350sh	2005 1961	19
<u>5</u>	$[(\text{PPh}_3)_4\text{Cu}_2\text{BH}_4]\text{ClO}_4$	- -	- -	2132s, br 2140s	- 18
<u>6</u>	$[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]\text{CuBH}_4$	2380vs	2360s	2010s	18
<u>8</u>	$(\text{PPh}_2\text{Me})_2\text{CuBH}_4$	2375vs	2350sh	1999s 1960m	-
<u>9</u>	$[\text{PPh}_2(\text{NMe}_2)]_2\text{CuBH}_4$	2380vs	2350sh	1998s 1950m	-
<u>10</u>	$[\text{PPh}(\text{NMe}_2)_2]_2\text{CuBH}_4$	2370s	2340sh	1999s 1960sh	-
<u>11</u>	$[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_2\text{CuBH}_4$	2385s	2345sh	2005s 1960sh	-
<u>12</u>	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3\text{CuBH}_4$	2450s	2400sh	2130s 1970m	-
<u>13</u>	$(\text{Ppip}_3)\text{CuBH}_4$	2420s	2410sh	2120s 1995w, br	-
<u>42</u>	$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CuBH}_4$	2300s		1980s	34
<u>43</u>	$(\text{PPh}_2\text{Me})_3\text{CuBH}_4$	2335sh	2315vs	2050s, br	35
<u>7</u>	$(\text{PPh}_3)_2\text{AgBH}_4$	2365vs	2350vs	2015s ?	31

Die Verbindungen 1-4 und 6-9 zeigen im Bereich der Bor-Wasserstoff-Valenzschwingungen ähnliche Absorptionen. So liegt jeweils zwischen 2343 und 2395 cm^{-1} ein Dublett (z.Teil nicht aufgelöst) mit einer Aufspaltung von etwa 30 cm^{-1} , das den terminalen Streckschwingungen (A_1, B_1) zuzuordnen ist. Zwischen 1930 und 2018 cm^{-1} findet man zwei weitere Schwingungen mit einem Abstand

von etwa 50 cm^{-1} . Sie können den Brückenvalenzschwingungen (A_1, B_2) zugeordnet werden. Hieraus folgt eindeutig der Verbindungstyp III mit einer doppelten Wasserstoffbrücke. Meist tritt noch eine schwache Schwingung in der Gegend von 2260 cm^{-1} auf, die nicht sicher zugeordnet werden kann. (Die Werte von Cariati¹⁸ für 1 fallen aus der Reihe.)

Für die Verbindungen 12 und 13 finden sich Banden bei höheren Wellenzahlen und vor allem bei 13 mit sehr geringer Aufspaltung. Hier bereitet auch die Zuordnung der Brückenschwingungen Schwierigkeiten. Knapp unter 1900 cm^{-1} ist ein sehr breiter schwacher Berg zu finden, etwas über 2100 cm^{-1} eine stärkere Bande. Auch das nicht näher beschriebene $\text{P}(\text{NEt}_2)_3\text{CuBH}_4$ zeigt ein schwach aufgespaltenes "Dublett" bei 2400 cm^{-1} , ein Signal bei 2100 und eine breite schwache Schulter unter 2000 cm^{-1} . Es ist anzunehmen, daß auch hier noch Typ III vorliegt, die lokale Symmetrie jedoch wegen des dimeren Charakters gestört ist. Dimerisation würde demnach durch Metall-Stickstoff-Brücken erreicht. Eine μ -Boranat-Gruppe erscheint wegen der kräftigen terminalen Schwingung weniger wahrscheinlich. Ein unsymmetrisches Dimeres mit einer BH_4 -Gruppe in ausschließlicher Brückenstellung ist dann denkbar, wenn ein für den NMR-Zeitmaßstab rascher Austausch auftritt. Im ^{11}B -Spektrum wird nämlich nur 1 Signal beobachtet.

Bei den beiden kürzlich beschriebenen Verbindungen 42 und 43 ließ die einzelne Brückenschwingung auf Verbindungen des Typs II mit einer Einfachbrücke schließen. Allerdings wird entgegen der Erwartung von 42 nur eine terminale BH-Schwingung beschrieben.

Auf Bandenlage und die Unterschiede zwischen terminalen und brückenständigen Signalen wird in Kapitel 2.4 nochmals eingegangen.

2.1.4.2 ^{11}B -Kernresonanzspektren

Da kovalent gebundene BH_4 -Gruppen bei Raumtemperatur im NMR-Zeitmaßstab rasch fluktuieren, war auch für die hier untersuchten komplexen Kupferboranate eine Kopplung des Bors mit vier äquivalenten Wasserstoffkernen und damit ein Quintett im Verhältnis 1:4:6:4:1 zu erwarten. Wegen der kovalenten Bindung von BH_4 an Kupfer, war ferner zu erwarten, daß Ladungsdichte aus der BH_4 -Gruppe abfließt. Dies müßte sich in einer Entschirmung des Bors relativ zum freien BH_4 -Anion äußern. Da das Zentralatom diamagnetisch ist (d^{10}), müssen die ^{11}B -NMR-Signale im Vergleich etwa zu NaBH_4 ($\delta^{11}\text{B} = -40$ ppm) bei tieferem Feld auftreten. Tabelle 7 zeigt, daß diese Erwartungen erfüllt werden.

Tabelle 7 ^{11}B -Verschiebungen und Kopplungen der Kupferboranate

Verb.Nr.	L_nCuBH_4	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ [Hz]	Lösungsmittel
<u>1</u>	$(\text{PPh}_3)_2$	-30.6	83	CHCl_3
<u>5</u>	a)	-27.4	84.0	CHCl_3
<u>8</u>	$(\text{PPh}_2\text{Me})_2$	-29.6	78.2	THF
<u>9</u>	$[\text{PPh}_2(\text{NMe}_2)]_2$	-30.0	77.7	CH_2Cl_2
<u>10</u>	$[\text{PPh}(\text{NMe}_2)_2]_2$	-30.8	81.5	CH_2Cl_2
<u>11</u>	$[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_2$	-27.7	82.9	C_6H_6
<u>12</u>	$[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_1$	-36.5	81.8	C_6H_6
<u>13</u>	$(\text{Ppip}_3)_2$	-37.5	81.8	CH_2Cl_2
<u>15</u>	$[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$	-26.6	92	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$
<u>18</u>	$[\text{PPh}(\text{OPh})_2]_2$	-29.5	~ 92	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$
<u>19</u>	$[\text{PPh}_2(\text{OPh})]_2$	-32.0	~ 90	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

a) Kationischer Komplex $[(\text{PPh}_3)_4\text{Cu}_2\text{BH}_4]^+\text{ClO}_4^-$

Den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten kann man einen Trend entnehmen, der mit der bereits diskutierten Basizität der Liganden L übereinstimmt. So bewirkt etwa der stärker rückbindende $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Ligand in 15 gegen-

über 1 eine Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals um 4 ppm. Für $\text{L} = \text{P}(\text{NMe}_2)_3$ beträgt er immerhin noch 3 ppm. Auch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuBH}_4\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2^+$, 2, zeigt einen entschirmten Bor-Kern. Lediglich 19 ($\text{L} = \text{PPh}_2(\text{ORn})$) fällt aus der Reihe der L_2CuBH_4 -Komplexe. Das liegt z.T. an der schlechten Auflösung des Signals. Das NMR-Signal der BH_4 -Gruppe in beiden Monophosphinkomplexen LCuBH_4 erscheint bei deutlich höherem Feld als bei L_2CuBH_4 -Verbindungen. Elektronische Einflüsse sind hier wahrscheinlich von geringerem Gewicht als strukturelle.

Bei den Kopplungskonstanten ist kein Gang zu bemerken. Diese Meßwerte sind stärker fehlerbehaftet als die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte. Dazu trägt vor allem bei, daß in vielen Fällen die Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden mußten, was sich stark auf die ohnehin nur mäßige Löslichkeit der Komplexe auswirkte. Da einer Feldverstärkung aus Übersättigungsgründen Grenzen gesetzt waren, mußte, um überhaupt meßbare Signale zu erhalten, mit einer großen elektronischen Verstärkung und damit mit einem ungünstigen Signal-Rauschverhältnis gearbeitet werden. Wegen der mäßigen Löslichkeit der Verbindungen mußte außerdem ein Kompromiß zwischen der Wahl der Meßtemperatur und der Konzentration gefunden werden. Das hatte zur Folge, daß zum Teil bereits während der Messung Zersetzung auftrat und dadurch die Feldhomogenität empfindlich gestört wurde.

2.1.4.3 ^1H -Kernresonanzspektren

Prinzipiell ist im Protonenspektrum von Boranaten ein Quartett der Intensität 1:1:1:1 und darunter ein Septett ($^1\text{J}(^{10}\text{B}^1\text{H})$) mit einem Fünftel der Gesamtintensität zu erwarten. Vor allem bei kovalenten

Boranaten erscheint dieses Signal so breit und unaufgelöst, daß es in den meisten Spektren nicht mehr zu finden ist. Diese Verhältnisse fanden sich auch für die hier untersuchten Boranate. Die Protonensignale der organischen Reste an den Liganden werden durch die Koordination oder durch die Substitution von Chlorid durch Boranat am Kupfer nur geringfügig beeinflusst. Auf eine Diskussion wird daher verzichtet.

2.1.4.4 ^{31}P -Kernresonanzspektren

Während also die ^1H -NMR-Signale der Liganden wenig von der Koordination beeinflusst werden, ist die Koordinationsverschiebung für den Phosphor beträchtlich.

$$\Delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}_{\text{Komplex}} - \delta^{31}\text{P}_{\text{freier Ligand}}$$

Grim³⁶ beobachtete an Komplexen des Typs $\text{LM}(\text{CO})_5$ beim schrittweisen Übergang vom PPh_3 zum PBu_3 fast konstante Werte für $\Delta^{31}\text{P}$, obwohl die Donatorfähigkeit von PBu_3 im Vergleich zu PPh_3 deutlich zu-, seine Akzeptorfähigkeit aber abnimmt.

Während beim Wasserstoff in einfachen Verbindungen die Abschirmung σ im wesentlichen vom diamagnetischen Anteil σ_D abhängt, kommt dazu im Fall des Phosphors neben einem Nachbargruppenatom σ_N vor allem noch ein paramagnetischer Term σ_P zur Wirkung³⁷.

$$= \sigma_D + \sigma_P + \sigma_N \quad (12)$$

Zwar kann man in der Regel annehmen, daß σ_P dominiert, aber für quantitative Vorhersagen von ^{31}P -chemischen Verschiebungen an Komplexen läßt sich Gl.(12) nur schwer verwenden.

Deshalb wird oft auf semiempirische Gleichungen mit Ligandeninkrementen zurückgegriffen³⁸.

Im Fall der Verbindungen L_2CuX und $LCuX$ mit X als Chlorid oder Boranat läßt sich zwischen der Koordinationsverschiebung Δ^{31P} und der Verschiebung der freien Liganden δ_L folgende lineare Beziehung finden:

$$\Delta = a \delta_L + b \quad (13)$$

Dabei sind die Steigung a und der Achsenabschnitt b für die einzelnen Anionen verschieden. Dagegen bringt der Übergang von einem zu zwei Liganden L keinen großen Einfluß.

Die Messungen, die in Tabelle 8 wiedergegeben werden, wurden dadurch erschwert, daß sie aus Löslichkeitsgründen in verschiedenen Solventien durchgeführt werden mußten. Darüber hinaus wurde die Genauigkeit der Meßwerte dadurch beeinflußt, daß die Schwerlöslichkeit einiger Verbindungen zu einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis oder zu höheren Meßtemperaturen zwang. Einige Werte wurden aus diesem Grund außer acht gelassen. Im Fall der Boranate ließ sich daher nur eine geringe Zahl von Verbindungen unzersetzt vermessen.

In Abb.3 sind gekreuzt die Werte für die Chloride und eingekreist die Werte für die Boranate eingetragen. In beiden Fällen wurde eine nach der Methode der kleinsten Quadrate (Olivetti Programm CFIT) berechnete Ausgleichsgerade eingezeichnet.

Im einzelnen ergeben sich folgende empirische Gleichungen für die beiden, fast parallelen Geraden:

$$X = Cl \quad \Delta_{Cl} = 0.1654 \delta_L + 4.1 \quad (12a)$$

$$X = BH_4 \quad \Delta_{BH_4} = 0.1654 \delta_L + 5.68 \quad (12b)$$

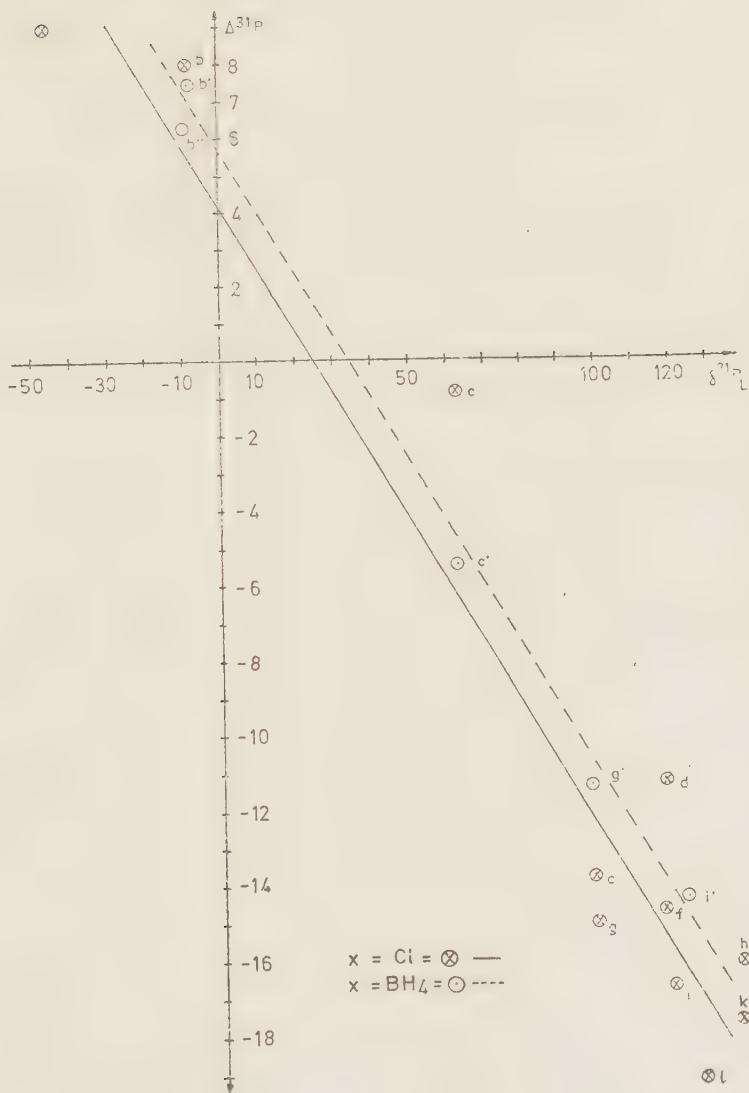


Abbildung 3 Korrelation von ^{31}P -chemischen Ligandenverschiebungen $\delta^{31}\text{P}_L$ und Komplexverschiebungen $\Delta^{31}\text{P}$ für L_2CuX und LCuX

Die instabilsten Verbindungen liegen am weitesten im IV.Quadranten des Diagramms.

Tabelle 8 ^{31}P -Verschiebungen von L_nCuX

Ligand	n	L [ppm]	$\delta_{\text{L}_n\text{CuCl}}$ [ppm]	Δ [ppm]	$\delta_{\text{L}_n\text{CuBH}_4}$ [ppm]	Δ [ppm]	Bezeichng. in Abb. 3
PPh_2Me	2	- 46	- 37	+ 9	- 19.5	+17.5	a
PPh_3	2	- 8	0	+ 8	- 0.6	+ 7.4	b
PPh_2NMe_2	2	+ 63.9	+ 55.3	- 8.6	+ 58.4	- 5.5	c
$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	2	+119	+107.7	-11.3	-	-	d
$\text{PPh}(\text{NMe}_2)_2$	1	+100.3	+ 86.5	-13.8	-	-	e
$\text{P}(\text{NEt}_2)_3$	1	+119	+104.3	-14.7	-	-	f
$\text{PPh}(\text{NMe}_2)_2$	2	+100.3	+ 85.3	-15	+ 88.9	-11.4	g
$\text{P}(\text{OMe})_3$	2	+141	+124.3	-16.2	-	-	h
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	2	+123	+106.2	-16.8	+108.5	-14.5	i
$\text{P}(\text{OPr}^{\text{I}})_3$	2	+136.9	+119.2	-17.7	-	-	k
$\text{P}(\text{OPh})_3$	2	+128	+108.8	-19.2	-	-	l
$[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Cu}_2\text{BH}_4]^+$	-	- 8	-	-	- 1.7	+ 6.3	b''

2.2 Versuche zur Darstellung von Boranaten des Wolframs

Kupferboranate könnten in zwei Oxidationsstufen auftreten:

$\text{Cu}(\text{BH}_4)$ und $\text{Cu}(\text{BH}_4)_2$. Bekannt ist bisher nur durch Liganden stabilisiertes CuBH_4 , denn auch von Kupfer(II)-Verbindungen erhält man nur das stabilisierte $\text{Cu}(\text{BH}_4)^{17}$. Im Fall des Wolframs kann man von einer größeren Anzahl von Oxidationsstufen ausgehen und versuchen, entsprechende Wolframboranate darzustellen. Bisher ist als höchste Oxidationsstufe eines Übergangsmetallboranats (ohne Cp-Liganden) die Oxidationsstufe +4 an Zirkon- und Hafnium-Verbindungen⁸ realisiert. Sie entspricht bei diesen Elementen, die schwer reduzierbar sind, zugleich der höchstmöglichen Oxidationsstufe. Im Gegensatz dazu läßt sich Wolfram(VI) leicht sogar bis zur Oxidationsstufe -II reduzieren. Halogenide von Wolfram(VI) sollten daher von Boranaten in niedrigere Oxidationsstufen überführt werden. Es kann aber nicht vorausgesagt werden, bis zu welcher Oxidationsstufe das Wolfram reduziert wird und ob dabei die Reduktion auf einer bestimmten Stufe stehen bleibt. Eine Abschätzung erlaubt eventuell das Elektronegativitätskriterium. Die formale Elektronegativität wird für Wolfram(VI) mit 2.1, für Wolfram(IV) mit 1.6 angegeben. Folglich sollte kein stabiles W(VI)-boranat existieren, während ein W(IV)-boranat durchaus stabil sein sollte. Folglich könnte vor allem ein W(III)-boranat isolierbar und eventuell ein W(V)-boranat nachweisbar sein.

Zudem liegt eine Stabilisierung durch Liganden nahe. Bekanntlich lassen sich Boranate der linken Nachbarn des Wolframs im Periodensystem gut durch die Cyclopentadienyl-Gruppe stabilisieren (Zirkon, Hafnium⁴⁴, Niob⁴⁵, Tantal⁵⁵). Im Gegensatz zu diesen d^0 - und d^1 -Typen lassen sich vor allem die d^6 - und d^7 -Verbindungen mit

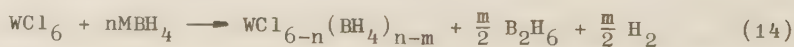
Phosphin- oder Carbonylgruppen vor einer BH_4 -Reduktion schützen⁴⁶. Bei Wolfram gibt es mit allen genannten Gruppierungen Verbindungen, die sich für eine Wolframboranat-Synthese eignen. Bisher wurde aber kein ligandfreies Wolframboranat beschrieben und auch nur ein einziges Ligand-stabilisiertes Boranat, nämlich $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{W(O)}-(\text{BH}_4)_2$ ⁴⁷. Allerdings ist aber nicht auszuschließen, daß bei dem von Chatt⁴⁸ zur Olefinmetathese eingesetzten Katalysator, der aus Wolframhexachlorid und Natriumboranat hergestellt wurde, ein Wolframboranat die aktive Spezies ist. In einem derartigen Boranat könnte eine zwei- oder dreizählig wirkende BH_4 -Gruppe durch Fluktuation freie Koordinationsstellen am Wolfram dem Olefin-Angriff zur Verfügung stellen. Man hat sich aber offenbar nicht um eine Isolierung der Produkte bemüht. Beim leichteren Homologen des Wolframs, dem Molybdän, verlief die Darstellung von Molybdänboranaten aus höheren Halogeniden und Alkaliboranaten offenbar ohne Erfolg. Lediglich den ^{11}B -NMR-Spektren kann man vage Hinweise⁴⁹ auf boranathaltige Spezies entnehmen.

Das leichteste Element der VI. Nebengruppe, das Chrom, eignet sich nicht zum Vergleich, denn Chrom bevorzugt die Oxidationsstufe +3, neigt nicht zur Cluster-Bildung und zudem kommt sein Kationencharakter stärker zum Durchbruch.

2.2.1 Versuche zur Darstellung von Wolframboranaten $\text{W}(\text{BH}_4)_n$

2.2.1.1 Umsetzungen mit Wolframhexachlorid

Die Reaktionen von Alkali- oder Tetraalkylammoniumboranaten mit WCl_6 sollte gemäß (14) ablaufen:



Die Reaktion sollte sich durch Wahl der Konzentrationen, der Kationen und auch des Lösungsmittels beeinflussen lassen.

Zunächst war zu prüfen, ob überhaupt Verbindungen mit $m < 6$ darstellbar sind. Darüber hinaus galt es zu prüfen, ob definierte Oxidationsstufen des Wolframs abzufangen sind.

Nach Gleichung (14) dient die freigesetzte H_2 -Menge zur Abschätzung der durchschnittlichen Oxidationsstufe des Wolframs. Experimentell belegen 1:1-Umsetzungen (Versuch 18) sowie Reaktionen mit einem etwas größeren BH_4^- -Anteil bei heterogener Reaktionsführung (Versuch 17) die Reduktion des Wolframs zu W(V). Das feste Reaktionsprodukt aus Versuch 18 zeigt im IR-Spektrum Banden für überschüssiges $NaBH_4$. Es enthielt aber keinen Hinweis auf ein Wolframboranat. Wie die Versuche 19-22 zeigen, wird WCl_6 in Lösung von MBH_4 bei längerer Reaktionszeit bis zu W(IV) bzw. W(III) reduziert. Aber auch hier läßt sich kein Wolframboranat im IR-Spektrum nachweisen.

Da auch Diboran ein Reduktionsmittel ist, galt es zu prüfen, ob dieses in die Boranatreaktion (14) eingreift. Daher wurde WCl_6 mit $BH_3 \cdot THF$ umgesetzt (Versuch 24). Die Reaktion erreichte dabei nach 5 h erst die mittlere Oxidationsstufe 5.8. Ähnliches kann von dem nach Gl. (14) entwickelten $(BH_3)_2$ erwartet werden. Schließlich konnte mit einem großen $LiBH_4$ -Überschuß in homogener Ätherlösung mit langer Reaktionszeit aus der Wasserstoffentwicklung auf eine Reduktion des Wolframs zu einer formal negativen Oxidationsstufe geschlossen werden. Es ist wahrscheinlich, daß das in der Reaktion gebildete Diboran durch Wolfram katalytisch zersetzt wird und dadurch mehr Wasserstoff entsteht als der Reduktion zu W(0) entspricht. Das 1:2:1-Triplett im ^{11}B -NMR-Spektrum der Probe bei 5.95 ppm mit $^1J(^{11}B^1H) = 130$ Hz ist auf $BH_2Cl \cdot Et_2O$ zurückzuführen. Andere Hydrid-Chloridaustausch-Produkte waren nicht nachzuweisen.

Weiteren Aufschluß über den Verlauf der Reaktion von WCl_6 mit BH_4^- sollten Tieftemperatur- ^{11}B -NMR-Spektren geben. Ein Gemisch aus KBH_4 und WCl_6 in THF im Verhältnis 3:2 führte u.a. aus Löslichkeitsgründen zu einer großen Halbwertsbreite und erlaubte keine Zuordnung von Multiplizitäten und Kopplungskonstanten. Dadurch wird die Interpretation der Spektren erschwert. Bei -50°C wurde ein breites Signal bei +8 ppm und ein kleineres ebenfalls breites bei -36 ppm im Verhältnis 1:6 gefunden. Über -30°C trat ein schärferes Signal bei etwa 9 ppm und ein weiterhin breites bei etwa -26 ppm auf. Ihre Intensitäten verhielten sich etwa wie 1:4. Diese Signallagen blieben erhalten, bis dann ab -10°C heftige Gasentwicklung einsetzte und damit jede weitere Messung verhindert wurde.

Die Zuordnung der ^{11}B -NMR-Hochfeldsignale ist relativ einfach zu treffen. Bei tiefer Temperatur ist noch unumgesetztes KBH_4 vorhanden, über -30°C wird dieses unter Anlagerung von inzwischen entwickeltem $(\text{BH}_3)_2$ das B_2H_7^- ($\delta^{11}\text{B} = -26 \text{ ppm}^{50}$) gebildet. Das bei dieser Temperatur auftretende schmalere Signal bei 9 ppm ließe sich als $\text{BHCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$ erklären. Der bei -50°C gefundene Wert bei 7.5 ppm kann unter Umständen wieder mit einem $\text{BHCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$ erklärt werden*. Nach der bei dieser Temperatur noch kaum merklichen Gasentwicklung** und damit Reduktion steht er jedoch auch mit einem WCl_5BH_4 nicht im Widerspruch***.

Bei der 1:1-Reaktion von WCl_6 mit " BH_3 " in THF trat im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -45°C ein breites Signal bei 3.5 ppm auf, das sowohl

* Da Halbwertsbreiten bis zu 28 ppm auftraten, ist eine Differenz in der Signallage von 1.5 ppm erklärbar.

** Der Versuch im abgeschmolzenen NMR-Rohr läßt keine quantitativen Aussagen über die H_2 -Entwicklung zu.

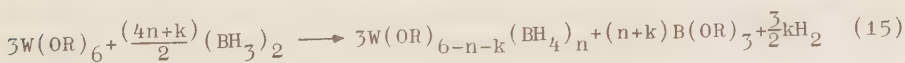
*** Ähnliche Beobachtungen machte Wallbridge bei MoCl_5 ⁴⁹.

einem BH_2Cl^- als auch einem BCl_4^- -Anion zugeordnet werden kann. Allerdings sollte man für letzteres ein sehr viel schärferes Signal erwarten.

Da in keinem Versuch ein Wolframboranat isoliert werden konnte, noch IR-spektroskopisch Hinweise auf solche Verbindungen gefunden wurden, wurde auf die weitere Untersuchung der unlöslichen und zum Teil heterogenen Produkte verzichtet.

2.2.1.2 Umsetzungen mit Phenoxiden, Alkoxiden und Amiden

Umsetzungen von Wolframhexachlorid mit ionischen Boranaten benötigen polare Lösungsmittel für eine homogene Reaktionsführung; sie dürfen aber weder mit den Ausgangsverbindungen noch den Produkten reagieren. Deshalb waren Tieftemperaturreaktionen nur beschränkt auszuführen. Auch die NMR-Spektroskopie gab dabei wegen Löslichkeitsproblemen und des daraus resultierenden hohen Signal/Rauschverhältnissen nur spärliche und unsichere Informationen. Diesen Problemen kann man teilweise dadurch ausweichen, daß man zu den besser löslichen Alkoxiden oder Amiden von Wolfram(VI) übergeht und diese dann mit Diboran in einem geeigneten Lösungsmittel in homogener Phase reagieren läßt. Die Umsetzungen sollten sich etwa gemäß Gl. (15) vollziehen.



Außer Wolframboranaten mittlerer oder niedriger Oxidationsstufe sind natürlich auch niederwertige Alkoxide ($n=0$) oder Hydride des Wolframs sowie das Element selbst als Produkte der Umsetzung denkbar ($n=0$, $k=6$).

Die Diboran-Reaktion von Wolfram-dialkylamiden sollte analog zu Gl.(15) verlaufen. Als Reaktionsprodukt erwartet man $B(NMe_2)_3$ bzw. $HB(NMe_2)_2$, Wolframborane, niederwertige Wolframdialkylamide oder Wolfram.

$W(OPh)_6$, $W(OMe)_6$ und $W(NMe_2)_6$ lieferten bei der Umsetzung mit B_2H_6 in keinem Fall Wolframborane.

Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von $W(OPh)_6$ mit 2.5 Äquivalenten $BH_3 \cdot THF$ ergab ein einziges Singulett bei 17.8 ppm. Es entspricht $B(OPh)_3$ (aus $BH_3 \cdot THF$ und Phenol dargestelltes $B(OPh)_3$ zeigte ein Signal bei 17.1 ppm). Wurden 6 Äquivalente $BH_3 \cdot THF$ verwendet, so konnte zusätzlich noch ein Dublett bei 23 ppm mit $^1J(^{11}B^1H)=160$ Hz registriert werden, das auf $HB(OPh)_2$ zurückzuführen ist. Erhöhen des BH_3 -Anteils auf das Zehnfache liefert im ^{11}B -NMR-Spektrum ein zusätzliches Signal bei -0.8 ppm, das Quartett von $BH_3 \cdot THF$.

$W(OPh)_6$ wurde außerdem ohne Lösungsmittel mit Diboran umgesetzt. Bei Raumtemperatur erfolgte keine Reaktion. Beim Erwärmen auf 90°C entstand ein dunkler Festkörper, aus dem mit Toluol farbloses $B(OPh)_3$ extrahiert wurde ($\delta^{11}B$ 16.8 ppm, Singulett). Der schwarze harzartige Rückstand enthielt IR-spektroskopisch weder W-H- noch B-H-Gruppen. Zudem war er frei von Bor. Die geringe Löslichkeit ließ keine Charakterisierung des Harzes zu.

$W(NMe_2)_6$ reagiert mit Diboran im Verhältnis 1:6 in THF bereits unter -60°C unter H_2 -Entwicklung. Im ^{11}B -NMR-Spektrum* des dunkelbraunen Reaktionsgemisches dominierte das Quartett des $BH_3 \cdot THF$. Daneben lag ein schwaches Signal für $HB(NMe_2)_2$ vor ($\delta^{11}B$ 29.2 ppm, $^1J(^{11}B^1H)$ 135.6 Hz). Dieses Aminoboran ließ sich auch im Protonenresonanzspektrum erkennen, desgleichen durch seine B-H-Streck-

* Weiterreaktion wurde durch Kühlen auf -80°C unterbrochen.

Schwingung bei 2420 cm^{-1} im IR-Spektrum. Fast alle übrigen Schwingungsbanden sind ebenso mit denen der Ausgangsverbindung identisch (dies belegt auch das $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ -Singulett im $^1\text{H-NMR-Spektrum}^*$ bei 3.49 ppm). Das nach Abziehen aller flüchtigen Anteile zurückbleibende Wolfram entspricht $1/3$ Äquivalent des vorher gemessenen Wasserstoffs.

$\text{W}(\text{OMe})_6$ verhält sich gegenüber B_2H_6 in THF wie $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$.

Die Versuche zeigen, daß Diboran mit $\text{W}(\text{OR})_6$ bzw. $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ unter H^-/OR^- bzw. H^-/NR_2^- -Austausch reagiert. Dabei wird das Wolfram bis zur Elementstufe reduziert. Es entstehen Alkoxide bzw. Amide des Bors, bei B_2H_6 -Überschuß $\text{HB}(\text{OR})_2$ bzw. $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$.

Die Beobachtung, daß auch bei geringem BH_3 -Angebot das W(VI) bis zum Metall reduziert wird, belegt, daß der BH_3 -Angriff auf $\text{W}(\text{OR})_6$ langsamer als alle Folgeschritte verläuft.

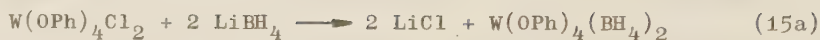
Das läßt sich aus sterischen und elektronischen Gründen erklären.

Die am Wolfram(VI) gebundenen Gruppen sind sperrig. Jede einmal erfolgte Reduktion unter Austausch dieser Gruppen erleichtert den weiteren BH_3 -Angriff und damit die erneute Reduktion, vorausgesetzt, daß keine Aggregation niederwertiger W-Verbindungen stattfindet.

Im Gegensatz zu $\text{W}(\text{OR})_6$ und $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ besitzen die gemischt substituierten Verbindungen $\text{W}(\text{OR})_{6-n}\text{Cl}_n$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}$) einige interessante Vorzüge: Einerseits ist die Löslichkeit aufgrund der organischen Reste in unpolaren Lösungsmitteln viel besser als die von WCl_6 , andererseits erlauben sie eine doppelte Umsetzung mit Alkaliboranten. Schließlich ist bei der erwarteten Substitution des Halogenids gegen BH_4^- mit einer Stabilisierung durch die Alkoxygruppen zu rechnen.

* Weiterreaktion wurde durch Kühlen auf -80°C unterbrochen.

Die Umsetzung



wurde in Gegenwart von PPh_3 vorgenommen. Dadurch sollten bei einer Reduktion freiwerdende Koordinationsstellen des Wolframs mit Phosphin besetzt werden. Außerdem sollte es eventuell freigesetztes Diboran als $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ abfangen. Die in Äther ab etwa -40°C einsetzende Reaktion führte jedoch unter Gasentwicklung zu einem braunen Niederschlag, in dem sich kein Wolframboranat oder -hydrid nachweisen ließ.

Sein IR-Spektrum zeigte u.a. eine starke Bande bei 2380 cm^{-1} und eine schwache bei 2250 cm^{-1} . Beide gehören $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ an⁹⁹. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt neben einem unaufgelösten Quintett* bei -39 ppm für das Phosphinboran noch ein Singulett bei -2.9 ppm auf. Es kann mit der Entstehung von B(Ph)_4^- gedeutet werden.

Die Reaktion verläuft also nicht nach (15a). Mutmaßlich erfolgt zwar zunächst die Metathese, der sich die Reduktion anschließt, wobei freiwerdendes " BH_3 " als $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ abgefangen wird. Zudem tauschen die PhO -Gruppen gegen H^- aus, kenntlich an der B(Ph)_4^- -Bildung. Zwischenstufen waren jedoch nicht erkennbar**.

2.2.1.3 Umsetzungen von zweikernigen Amiden und Alkoxiden des Wolfram(III) mit Diboran

Die Reduktion der bisher besprochenen W(VI) - und W(V) -Verbindungen mit BH_4^- bzw. B_2H_6 ließ sich schlecht kontrollieren. Eine Substitution gegen H^- ohne Reduktion gelang nicht. Erfolgte

* Pseudoquintett wegen $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) \approx ^1\text{J}(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$

** Auch Di- μ -chloro-dichloro-hexaäthoxydiwolfram(V)¹⁰¹ reagiert rasch unter Reduktion mit LiBH_4 . Mit dem weniger reduktionsaktiven NaB_3H_8 ließ sich ebenfalls kein definiertes Produkt fassen.

die Substitution, dann führte sie rasch zu verschiedenen niederen Oxidationsstufen des Wolframs, zum Teil sogar bis zum Element, obwohl daneben noch unumgesetzte Ausgangsverbindung vorlag.

Es schien daher zweckmäßig, von Verbindungen auszugehen, die Wolfram niedriger Oxidationsstufe enthalten. Diese Überlegung ging von der Annahme aus, daß dadurch eventuell die Substitution im Vergleich zur Reduktion an Boden gewinnen könnte.

Um Reaktionen in Lösungen durchführen zu können, fiel die Wahl auf die Amide⁵¹ und Alkoxide⁵² von Wolfram(III). Diese sind in THF oder Toluol gut löslich. Beide Verbindungstypen sind dimer, und zwar stehen die Wolframatomte in direkter Metall-Metall-Wechselwirkung zueinander⁵³. Der Abstand zwischen den Wolframatomten beträgt nur 2.27 Å, dies entspricht einer Dreifachbindung. Während Metallamide und -alkoxide von "BH₃" direkt am basischen Zentrum (N oder O) angegriffen werden und diesem Schritt die Hydridübertragung folgt, könnte im Falle dieser Diwolfram-Verbindungen auch eine "Hydroborierung" der Dreifachbindung erfolgen, d.h. es könnte intermediär eine Verbindung $(BH_2)(NR_2)_3W = W(H)(NR_2)_3$ auftreten.

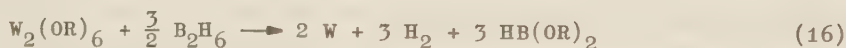
Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel (Toluol oder THF) reagieren $W_2(OBu^t)_6$ und $W_2(NMe)_6$ bereits bei -78°C mit B₂H₆ rasch unter Reduktion. Die resultierende schwarze Suspension bzw. die roten oder gelben Filtrate zeigten im ¹¹B-NMR-Spektrum jeweils Dubletts bei 26.6 ppm (¹J(¹¹B¹H) 159 Hz) bzw. 29.2 ppm (¹J(¹¹B¹H) 135.6 Hz); sie entsprechen den Verbindungen HB(OBu^t)₂ bzw. HB(NMe₂)₂. Bei der Umsetzung von $W_2(OBu^t)_6$ beobachtete man außerdem eine einzige scharfe B-H-Streckschwingung bei 2480 cm⁻¹ in Übereinstimmung mit einer authentischen HB(OBu^t)₂-Probe.

In den Protonenspektren wurden neben den bereits ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Boranderivaten noch die jeweiligen Aus-

gangsverbindungen mit Singulett bei 1.62 ppm bzw. 3.38 ppm registriert*. Zudem erwies sich das IR-Spektrum des nicht flüchtigen Rückstands der $W_2(NMe_2)_6/B_2H_6$ -Umsetzung identisch mit dem der Wolfram-Ausgangsverbindung⁵³.

Schließlich wurde bei der Diboran-Reduktion von $W_2(OBu^t)_6$ in Toluol bei $-78^\circ C$ 99 % des H_2 frei, das für eine Reduktion von $W(III)$ zu $W(0)$ zu erwarten war. Die Wägung des trockenen Rückstands ergab die entsprechende Wolframmenge.

Keiner der schwarzen Rückstände ließ im IR-Spektrum Schlüsse auf eine entstandene BH_4 -Gruppe zu. Somit erfolgte die Umsetzung gemäß (16)



Die Reaktion zeigt, daß nach dem Angriff von BH_3 auf $W_2(OBu^t)_6$ die Reduktion rasch erfolgt. Ob dabei zuerst ein Addukt $W_2(OBu^t)_6 \cdot BH_3$ oder die "Hydroborierung" erfolgt, kann aus den vorliegenden Informationen nicht abgeleitet werden.

Jedoch brachte die Reaktion von Trimethylboran mit (Hexakisdimethylamido)-diwolfram(III) einen Hinweis: Ein äquimolares Gemisch der beiden Verbindungen weist im ^{11}B -Spektrum zwar das ^{11}B -NMR-Signal von $B(CH_3)_3$ bei 84 ppm auf, aber auch ein zusätzliches Singulett bei -2.9 ppm. Amin-Trimethylboran-Addukte zeigen chemische Verschiebungen um 0 ppm $Me_3B \cdot NMe_3$, z.B. bei + 1 ppm¹⁰⁰.

Dieses Ergebnis spricht für ein $B(CH_3)_3$ -Addukt an $W_2(NMe_2)_6$, und damit wird wahrscheinlich, daß auch B_2H_6 mit dem Amid primär zu einem Addukt abreagiert. Dadurch erfährt das B-Atom eine höhere Elektronendichte und begünstigt eine Hydridübertragung auf das Wolfram.

* Intensitätsvergleiche lassen auf etwa 20 % unumgesetztes Ausgangsprodukt schließen.

2.2.2 Reaktionen ligandenstabilisierter Wolframverbindungen mit Boranaten und Boranen

Ausgehend von einfachen Wolframverbindungen waren Wolframborane über doppelte Umsetzungen oder Diboranhydrierungen unabhängig von der Oxidationsstufe des Wolframs nicht darzustellen. In allen Fällen erfolgte die Zersetzung unter H_2 -Abgabe rascher als die vorausgehende Substitution.

Es liegt daher nahe, Verbindungen heranzuziehen, die eine Stabilisierung der erwarteten Boranate über σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden erwarten ließen.

Um die Wahl des Ligendentyps zu begründen, sollen zunächst die Boranate der dem Wolfram benachbarten Übergangsmetalle betrachtet werden. Die schwereren Elemente der Gruppen VIA und VIIA zeigen in dieser Hinsicht im Periodensystem eine ausgeprägte Zwischenstellung. Wie bereits erwähnt, sind für alle Elemente der IV. und V. Nebengruppe Bis- η -cyclopentadienylboranate beschrieben. Von diesen liegen die Boranate der IV. Gruppe in der Oxidationsstufe IV vor: $(\eta-Cp)_2Zr(BH_4)_2$ und die analoge Hafniumverbindung⁴⁴. Daneben wurde auch noch ein $(\eta-Cp)_2Zr(BH_4)H$ dargestellt⁵⁶. In der V. Nebengruppe wird dagegen die höchste Oxidationsstufe nicht mehr erreicht. Vom Niob existieren die Verbindungen $(\eta-Cp)_2\overset{IV}{Nb}Cl(BH_4)$ und $(\eta-Cp)_2\overset{III}{Nb}BH_4$ ⁴⁵, vom Tantal $(\eta-Cp)_2TaBH_4$ ⁵⁵. Analoge Verbindungen des Ti(III) und V(III)⁵⁸ seien der Vollständigkeit halber hier erwähnt.

Neben diesen Verbindungen führt die Literatur noch ein $CpRu(PPh_3)_2BH_4$ ¹⁵ auf. Bei dieser Verbindung handelt es sich aber höchstwahrscheinlich um ein völlig anderes Produkt, vermut-

lich um ein Verbindungsgemisch, da die beobachteten B-H-Streckschwingungen falsch zugeordnet wurden. Die Lage der BH-Banden stimmt nämlich sehr gut mit den für $\text{PPh}_3 \cdot \text{BH}_3$ beobachteten ebenso überein, wie auch eine Reihe der übrigen in Lit.⁵⁴ angegebenen Banden⁹⁹. Eine Bande bei 1996 cm^{-1} wäre sehr gut mit einer Ru-H-Schwingung vereinbar. Dazu paßt auch die Beobachtung eines Dubletts bei -17.65 ppm im ^1H -NMR, das sich zwanglos als Hydridsignal mit einer Kopplung zu einem Phosphorliganden erklären läßt. Die von den Autoren getroffene Zuordnung dieses Signals als Brückenwasserstoff eines Boranats steht im krassen Widerspruch zur Multiplizität und Lage der üblicherweise beobachteten Werte (Quartett mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ 80 Hz bei wesentlich tieferem Feld). Auch die Nichtäquivalenz der verschiedenen Protonen bei Raumtemperatur und das Fehlen der zugehörigen terminalen Protonen der BH_4 -Gruppe sind nicht zu erklären. Da das beschriebene Produkt bei der Darstellung aus der Reaktionslösung ausfällt, darf angenommen werden, daß ein Gemisch aus dem Boranaddukt Ph_3PBH_3 und einem ähnlich unlöslichen Rutheniumhydrid, mutmaßlich $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)\text{H}]_2$, vorliegt.

Da auch die Darstellung eines $\text{CpNi}(\text{PPh}_3)_2\text{BH}_4$ nicht gelang (s. Fußnote S.3), kann angenommen werden, daß die Existenz von Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-boranaten auf die Gruppen IVA, VA und, in zwei Fällen, VIA beschränkt ist. Andererseits ist für die Gruppen IIIA bis VA bislang noch kein Boranat mit Phosphin- oder Carbonylstabilisierung beschrieben (auf eine Ausnahme beim Mo wird später noch hingewiesen). Dagegen erfolgt eine Stabilisierung der Boranate von Elementen der VIII. und I. Nebengruppe

durch Phosphine, zum Teil in Kombination mit CO oder N₂ als weiteren Liganden. Bei Ruthenium wurden die Verbindungen RuH(BH₄)L₃⁶⁰, RuH(BH₄)L₃CO und RuH(BH₄)L₂(CO)₂⁶¹ mit L = PCy₃ beobachtet. Ebenso wurden beim Rhodium und Iridium Carbonyl-Phosphinkomplexe beobachtet^{62,63} und auch von Nickel und Palladium sind Phosphin-stabilisierte Boranate bekannt, z.B. (PCy₃)₂NiH(BH₄). Als Sonderfall mit einem zusätzlichen N₂-Liganden sei das allerdings nicht näher charakterisierte (PPh₃)₂N₂CoBH₄ aufgeführt⁶⁰.

Man findet also links von der Gruppe VIA ausschließlich cyclopentadienyl- und rechts von der Gruppe VIIA ausschließlich phosphin-stabilisierte Übergangsmetallboranate. Die Elemente der VI. und VII.Nebengruppe selber nehmen offenbar eine Grenzstellung ein. Am Beispiel des Wolframs sollten daher die Verhältnisse in diesem Bereich des Periodensystems näher untersucht werden. Es war anzunehmen, daß beständige Wolframboranate durch einen der beiden Ligandentypen oder mit beiden zu erhalten sind. Aber ebenso wahrscheinlich war auch, daß keiner dieser Liganden eine hinreichende Stabilisierung ermöglicht.

Literaturbekannt sind Cyclopentadienylkomplexe des Typs (5η-Cp)₂-M(O)BH₄⁴⁷ (für M = Mo und W). Sie zeigen, daß in diesem Bereich des Periodensystems noch Sandwich-Boranate stabil sein können. Darüber hinaus ist unter den Boranaten der VII.Nebengruppe noch das leidlich stabile Boranat Mn(CO)₅BH₄⁶⁴ näher charakterisiert. Es ist das einzige Beispiel für ein ausschließlich carbonylstabilisiertes Boranat. Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen beschrieben Marks und Mitarb.⁶⁵ noch die Struktur eines weiteren Carbonylboranats, des (Ph₃PNPPh₃)⁺[Mo(CO)₄BH₄]⁻.

Folgende Fragen sollten experimentell geprüft werden:

- a) Sind Boranate über Phosphinkomplexe des Wolfram(IV) zugänglich?
- b) Lassen sich Boranate aus Phosphin-Carbonylkomplexen des Wolfram(II) darstellen?
- c) Gibt es Hinweise auf die Existenz von Boranaten eines Wolfram(II)-carbonyl-Komplexes?
- d) Sind Boranate von Carbonylcyclopentadienylverbindungen des Wolfram(II) stabil?
- e) Gibt es Hinweise für eine Boranat-Bildung aus Diboran und Cp_2WH_2 ?

2.2.2.1 Reaktionen von Bis(phosphin)-wolfram(IV)-chlorid mit Boranaten

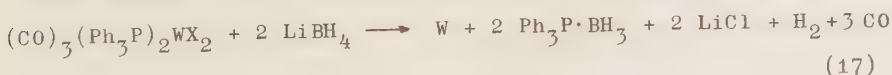
Die Oxidationsstufe IV des Wolframs sollte nach Elektronegativitätskriterien zu stabileren Boranaten führen, insbesondere im Vergleich mit höheren Oxidationsstufen und zwar besonders dann, wenn mit Hilfe von Phosphinliganden die Elektronendichte am Metall erhöht wird.

Shaw und Mitarb.⁶⁶ haben bereits einige Verbindungen des Typs WCl_4L_2 ($\text{L} = \text{PR}_3$) in siedendem Äthanol mit NaBH_4 umgesetzt und erhielten dabei L_3WH_6 . In Gegenwart eines Ligandüberschusses führt die Reaktion bei steigender Reaktionszeit und steigender Temperatur zu Verbindungen des Typs L_4WH_4 ⁶⁷. Hinweise auf Boranate als Intermediate wurden offenbar nicht erhalten. Selbst wenn sie bei den Umsetzungen zunächst gebildet werden, so werden sie in heißem Alkohol und bei der Hydrolyse sicher zerstört.

Um dies zu unterbinden, wurde, ausgehend von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_4$ und NaBH_4 in Äthanol unter Eiskühlung, also wesentlich milderer Bedingungen, gearbeitet. Dabei entstand aber unter H_2 -Entwicklung als einzige erkennbare Borverbindung das Anion $\text{B}(\text{OR})_4^-$. Für die Bildung eines Wolframboranats ergaben sich keine Hinweise. Um die Alkoholyse zu vermeiden, wurde die Reaktion in Toluol durchgeführt. Aus Löslichkeitsgründen wurde $\text{NBu}_4^+\text{BH}_4^-$ eingesetzt. Jedoch konnte neben Ausgangsprodukt nur das Addukt $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$, jedoch kein $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{W}(\text{BH}_4)_4$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

2.2.2.2 Reaktionen von Carbonyl-phosphin-wolfram(II)-halogeniden

In den folgenden Versuchen wurde das Verhalten von LiBH_4 gegenüber $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{WX}_2$ und $(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{PPh}_3$) untersucht, denn es war denkbar, daß eine Substitution des Halogenids X gegen BH_4 zu Verbindungen führen würde, wie sie vom Ruthenium bekannt sind⁶¹. Dabei war u.a. ein Verlust einer Carbonylgruppe zu erwarten, d.h. es sollte eine Verbindung $(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{W}(\text{BH}_4)\text{X}$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{BH}_4$ oder H) entstehen. Bei allen Versuchen erwies sich aber die geringe Löslichkeit der komplexen Wolframhalogenide in den für die Reaktion geeigneten Lösungsmitteln als das Hauptproblem. Erst nach Erwärmen in Äther setzte langsam eine Reaktion ein. Sie führte jedoch nur zur reduktiven Zersetzung gemäß (17)

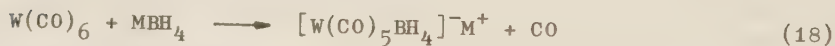


Auch das Herabsetzen der Koordinationszahl am Wolfram durch Abspaltung einer Carbonylgruppe vor der Boranatzugabe, erbrachte keinen günstigeren Versuchsverlauf.

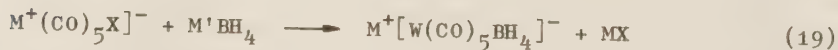
2.2.2.3 Reaktionen von Carbonylkomplexen des Wolfram(0) mit Boranaten

Carbonylliganden nehmen bei der Stabilisierung von Boranaten eine besondere Stellung ein. Sie können vom Metall Elektronendichte abziehen, da ihre π -Akzeptorfähigkeit im Vergleich mit PR_3 -Liganden größer ist. Da sie jedoch sehr niedrige Oxidationsstufen stabilisieren, herrscht dabei am Metall ohnehin eine größere Elektronendichte als bei höheren Oxidationsstufen und damit sollte einer Redoxreaktion der BH_4 -Gruppe entgegengewirkt werden. Für die Darstellung von komplexen Wolframboranaten boten sich zwei Möglichkeiten an:

- a) die Substitution einer Carbonylgruppe durch eine Boranatgruppe nach (18)



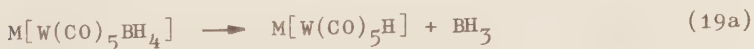
- b) die Substitution eines Halogenids am anionischen Komplex nach (19)



Da die BH_4 -Gruppe mehr als eine Koordinationsstelle besetzen kann, war die zusätzliche Abspaltung einer Carbonylgruppe in beiden Fällen nicht auszuschließen.

2.2.2.3.1 Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Boranaten

Durch CO-Abspaltung nach (18) wurde bei Verwendung von $M(BH_3CN)$ als Boranat-Komponente der Komplex $M[W(CO)_5NCBH_3]$ ⁷⁸ dargestellt und die Reaktion von $W(CO)_6$ mit CsB_3H_8 führt unter Abspaltung von 2 CO-Gruppen zu $Cs[W(CO)_4B_3H_8]$ ⁷⁵. Durch Umsetzung von $W(CO)_6$ mit MBH_4 in heißem Diglyme wird dagegen nicht das komplexe Boranat, sondern der zweikernige, wasserstoffverbrückte Komplex $M[HW_2(CO)_{10}]$ ⁷⁶ gebildet. Tagelanges Kochen mit zwei Äquivalenten MBH_4 liefert sogar die doppelt wasserstoffverbrückte Verbindung $M_2[W_2(CO)_8H_2]$ ⁷⁶. Geht man davon aus, daß die Reaktion im ersten Fall zunächst nach (18) zu $M[W(CO)_5BH_4]$ führt, so könnte sich diese Verbindung rasch nach (19a) zersetzen und nach (19b) das verbrückte Anion bilden.



Ein in Diglyme/Monoglyme durchgeführter Versuch lieferte aber ebenfalls nur das komplexe Hydrid $[W_2(CO)_{10}H]^-$. Das ist aus den Carbonylbanden bei 2040 cm^{-1} , 1975 cm^{-1} und 1860 cm^{-1} ebenso klar zu sehen, wie aus der 1H -chemischen Verschiebung bei -12.66 ppm mit $^1J(^{183}W^1H) = 40\text{ Hz}$. Auf Spuren eines Boranatkomplex-Intermediates deuten allenfalls sehr schwache Banden im B-H-Valenzschwingungsbereich des IR-Spektrums hin. Diese sind aber nur von sehr geringer Intensität.

Die Tatsache, daß die Reaktion (18) bis zum Hydrid weiterläuft, hat wohl zwei Ursachen:

Zum einen erfolgt die Reaktion bei Raumtemperatur noch sehr langsam und erst bei Temperaturen ab 70°C ist eine merkliche CO-Entwicklung festzustellen. Bei diesen Temperaturen zersetzt sich aber das (vermutlich zunächst entstandene) $W(CO)_5BH_4^-$ rasch nach (19).

Zum anderen kann die Gegenwart von Lewis-Basen im Reaktionsgemisch zur Abspaltung der BH_3 -Gruppe aus dem Komplex beitragen. Als Base kann dabei sowohl das Lösungsmittel OR_2 als auch das BH_4^- selbst fungieren. Im ersten Fall kommt es zur Adduktbildung, gefolgt von einer Ätherspaltung. Beide Wege sind im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennbar. Im zweiten Fall entsteht das Anion $B_2H_7^-$, das allerdings unter diesen Bedingungen (70°C!) rasch wieder BH_3 abgeben kann und deshalb spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte.

Um die Reaktionstemperatur herabzusetzen und trotzdem einen zügigen Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde zunächst bei etwa 10°C photochemisch CO aus dem $W(CO)_6$ abgespalten und anschließend versucht, die BH_4 -Gruppe zu addieren. Aber auch dieser Reaktionsweg führte, wie die Spektren zeigten, nur zum Zweikernkomplex $(W(CO)_5)_2H^-$. Geht man andererseits zu einem nicht basischen Lösungsmittel wie Benzol über und verwendet aus Homogenitätsgründen Bu_4NBH_4 als Boranat, so wird dadurch das Ergebnis nicht verändert. Schließlich konnte bei der Reaktion in Toluol über längere Zeit hinweg sogar der doppelt verbrückte Komplex $(NR_4)_2[W_2(CO)_{10}H_2]$ spektroskopisch beobachtet werden (Literaturwerte 1H -NMR und IR). Eine weitere Möglichkeit, ausgehend von $W(CO)_6$ zum Boranat $W(CO)_5BH_4^-$ zu kommen, bestand darin, an die gebildeten Zweikernkomplexe " BH_3 " zu addieren. Diese Metho-

de hätte zwei entscheidende Vorteile: Es wird das basische Lösungsmittel bzw. BH_4^- vermieden und die Base-Konkurrenz somit ausgeschaltet. Auch höhere Temperaturen lassen sich dadurch vermeiden. Allerdings ist aus sterischen Gründen mit einer geringen Reaktivität der zweikernigen Verbindungen zu rechnen. Tatsächlich wurde weder von $(\text{NBu}_4)_2[\text{W}(\text{CO})_4\text{H}]$ noch von $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{-WHW}(\text{CO})_5]$ Diboran aufgenommen.

2.2.2.3.2 Umsetzung von Pentacarbonylhalogenowolframaten mit Boranaten

Um trotzdem noch zu einem Carbonylwolframboranat zu kommen, blieb nur mehr die klassische Halogenidsubstitution, wie sie in einem ähnlichen Fall von Wallbridge und Bird⁶⁴ zur Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{BH}_4$ benutzt wurde. Das isoelektronische Analogon des Wolframs ist anionisch; eine Substitution wurde gemäß (20) erwartet:



Setzt man LiBH_4 mit $\text{NR}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]$ in Äther um, so weist eine Farbänderung von Gelb nach Orange sofort auf eine Reaktion hin. Allerdings war das entstehende orange Pulver in Äther noch schwerer löslich als $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$. Deshalb gelang es auch nicht, wie sonst üblich, aus dem Gemisch das entstandene Produkt von ebenfalls schwerlöslichem LiCl abzutrennen. Das Produkt zersetzte sich zudem in anderen Lösungsmitteln (THF, Diglyme) und war unlöslich in Aromaten und Alkanen. Auch Extraktionsversuchen mit Äther widerstand es nicht. Daher ließ sich lediglich das nach einfachem Waschen mit Äther gereinigte Produkt charakterisieren.

Analytisch entspricht das Produkt einem $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{BH}_4]\cdot\text{LiCl}$. Dies steht im Einklang mit folgenden spektroskopischen Ergebnissen:

- a) Im ^1H -NMR-Spektrum ist kein W-H-Proton nachweisbar.
- b) Das Vorliegen eines Quintetts mit $\delta^{11}\text{B} = -46.4$ ppm und $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 84$ Hz im ^{11}B -NMR-Spektrum belegt eine intakte BH_4 -Gruppe. Die Lage des ^{11}B -NMR-Signals ist allerdings ungewöhnlich. In der Regel findet sich bei diamagnetischen komplexen Boranaten im Vergleich zu den ionischen Boranaten das ^{11}B -NMR-Signal bei tieferem Feld. Als Grund wird angegeben, daß in kovalent gebundenem BH_4 das Boratom stärker entschirmt ist als im freien Anion BH_4^- , da der BH_4 -Gruppe Elektronendichte entzogen wird. Als Beispiel für eine Hochfeldverschiebung in diamagnetischen Boranaten war u.a. bereits das $\text{Na}[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]$ mit einer ^{11}B -chemischen Verschiebung von -43.5 ppm⁷⁹ bekannt. Auch aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit LiBH_4 dargestelltes $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{BH}_4$ mit einer ^{11}B -chemischen Verschiebung von 51.2 ppm zeigt diesen Trend*. Für die beobachtete Hochfeldverschiebung muß man wohl einen Anisotropieeffekt des Übergangsmetalls annehmen. Speziell beim Wolfram sei auf die negative Gesamtladung des Komplexes und die hohe d-Elektronendichte am Metall-O hingewiesen.

Das Infrarotspektrum des Produkts (Abb. 4) enthält zwei Banden, die im Bereich der terminalen BH-Streckschwingungen liegen (2340 und 2370 cm^{-1} w).

* Das ^{11}B -NMR-Signal von $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{BH}_3\text{CN}]$ weist im Vergleich mit H_3BCN^- ebenso eine geringe Hochfeldverschiebung auf⁷⁸. Beim $\text{Cs}[\text{W}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$ erfolgt gegenüber dem ionischen Boranat eine Verschiebung der terminalen Boratome um 13 ppm zu hohem Feld⁷⁵. Allerdings sind die elektronischen Verhältnisse nur bedingt vergleichbar, da mesomere Ladungsverschiebungen, etwa über den koordinierenden Stickstoff hinweg beachtet werden müssen.

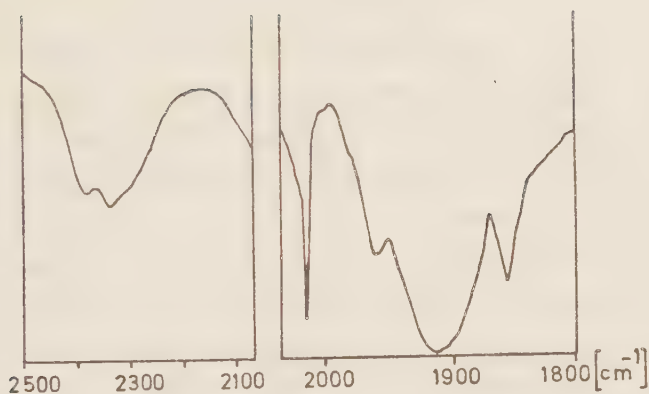


Abb. 4 Infrarotspektrum von $\text{Net}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{BH}_4]\text{LiCl}$ in Nujol
im Bereich von 2500–1800 cm^{-1}

Sie weisen auf eine Koordination über zwei Wasserstoff-Brücken hin, schließen aber auch eine Einfachhydridbrücke nicht aus (s.Tab.5). Da die Intensitäten dieser BH-Valenzschwingungen weit unter denen der entsprechenden CO-Schwingungen liegen, die im gleichen Bereich des Spektrums sind, lassen sich die etwa bei 2000 cm^{-1} erwarteten Brückenschwingungen nicht zuordnen. Zwei sehr schwache Schultern im Bereich von 1920 cm^{-1} liegen bei niedrigen Wellenzahlen. Eine Bande bei 2041 cm^{-1} muß wegen ihrer Lage, Intensität und Schärfe als A_1 -Carbonylschwingung gedeutet werden; so bleibt nur noch eine Schulter bei 2005 cm^{-1} . Daher läßt sich auf diesem Weg keine Unterscheidung zwischen einer Einfach- oder Doppel-Hydrid-Brücke treffen. Nachdem jedoch die Koordinationszahl 7 am Wolfram nicht ungewöhnlich ist, darf man hier die zweite Möglichkeit annehmen. Die CO-Valenzschwingungen bei 2041, 1961, 1928 und 1870 cm^{-1} stehen im Einklang mit einer Penta-carbonylwolfram-Gruppierung und lassen sich sehr gut vergleichen

mit denen des $\text{NET}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{BH}_3\text{CN}]$ bei 2071, 1976, 1928 und 1882 cm^{-1} .

Bei der Umsetzung von $\text{PPh}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]$ mit NaBH_4 in Diglyme sollte NaBr in Lösung bleiben und $\text{PPh}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{BH}_4]$ ausfallen. Es fiel zwar ein Öl an, das jedoch nicht nur das komplexe Boranat enthielt. IR-Banden bei $2380\text{ cm}^{-1}_{\text{w}}$, $2320\text{ cm}^{-1}_{\text{w}}$, $2040\text{ cm}^{-1}_{\text{m}}$, $1960\text{ cm}^{-1}_{\text{s}}$, $1940\text{ cm}^{-1}_{\text{vs}}$ und $1860\text{ cm}^{-1}_{\text{s}}$ sind vergleichbar mit dem für $\text{R}_4\text{N}[\text{W}(\text{CO})_5\text{BH}_4]\cdot\text{LiCl}$ erhaltenen Spektrum. Auch das im ^{11}B -NMR auftretende Quintett bei -49.8 ppm mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 80\text{ Hz}$ belegt ein komplex gebundenes BH_4^- .

Ebenso liefert die Reaktion von $\text{NET}_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ mit NBu_4BH_4 in Benzol ein Öl, das in seinen spektroskopischen Eigenschaften den vorstehend beschriebenen gleicht: $\delta^{11}\text{B} -46.6\text{ ppm}$, Quintett, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) 84\text{ Hz}$. IR: $2390\text{ cm}^{-1}_{\text{w}}$, $2350\text{ cm}^{-1}_{\text{w}}$, $2040\text{ cm}^{-1}_{\text{m}}$, $1965\text{ cm}^{-1}_{\text{s}}$, $1935\text{ cm}^{-1}_{\text{s}}$, $1870\text{ cm}^{-1}_{\text{s}}$.

Allerdings läßt sich überschüssiges R_4NBH_4 nicht entfernen, wie ein zweites Quintett im ^{11}B -NMR [$\delta^{11}\text{B} 36.6\text{ ppm}$, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) 83\text{ Hz}$] und die entsprechende BH-Streckschwingung (2280 cm^{-1}) zeigt. Die Zunahme der Hochfeldverschiebung beim Übergang vom kleineren NET_4^+ zum großen PPh_4^+ steht im Gegensatz zu Beobachtungen an Komplexen wie $\text{M}[\text{Hf}(\text{BH}_4)_5]$, bei denen der Übergang vom Li^+ zum NBu_4^+ mit einer Tieffeldverschiebung von 3 ppm verbunden ist⁷⁹.

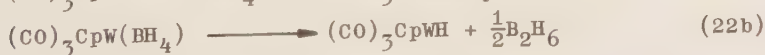
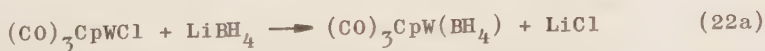
2.2.2.4 Substitutions- und Additionsreaktionen von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram-chlorid und -hydrid sowie ihren phosphinsubstituierten Analoga

Carbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-Übergangsmetallboranate sind praktisch noch unbekannt. Dagegen gibt es im Bereich der Gruppen VIA und VIIA Beispiele sowohl für Carbonyl- als auch Cyclopentadienyl-

komplexe mit einer Boranatgruppe. Deshalb sollte der Versuch unternommen werden, auch ein "gemischt koordiniertes" Boranat darzustellen. Zunächst wurde die Darstellung der Verbindung $(\text{CO})_3\text{-CpW}(\text{BH}_4)$ ins Auge gefaßt. Dazu wurde einerseits ausgehend vom Chlorid $(\text{CO})_2\text{CpWCl}$ eine Substitutionsreaktion mit LiBH_4 angestrebt, andererseits ausgehend vom Hydrid $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ die Addition von " BH_3 " untersucht. Die Substitutionsreaktion wurde auf ein zweifach phosphinsubstituiertes $(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{CpWCl}$ übertragen. Schließlich wurde - am Rande - noch geklärt, ob die Stannylgruppe im $(\text{CO})_3\text{CpWSnMe}_3$ durch eine Borylgruppe ersetzt werden kann.

2.2.2.4.1 Versuche zur Darstellung von Boranaten von Halbsandwichverbindungen des Wolfram(II)

Die Reaktionen von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienylwolframechlorid mit LiBH_4 führten zu dem bereits bekannten und normalerweise aus dem Natriumsalz $(\text{CO})_3\text{CpWNa}$ dargestellten⁹⁷ komplexen Hydrid $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ (das sich sublimieren ließ). NMR- und IR-Spektren belegen ausschließlich diese Spezies und geben keinen Hinweis auf $(\text{CO})_3\text{CpWBH}_4$ oder $(\text{CO})_2\text{CpWBH}_4$. Man darf also annehmen, daß ein komplexes Boranat, soweit es überhaupt entsteht, bei den Reaktionsbedingungen rasch unter BH_3 -Entwicklung zum Hydrid zerfällt (22)



In Übereinstimmung mit dieser Folgerung reagiert Diboran mit $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ auch bei tiefer Temperatur nicht zum Boranat $(\text{CO})_3\text{-CpWBH}_4$. Dementsprechend liegt ein eventuelles Gleichgewicht (22b) fast vollständig auf der rechten Seite. Offensichtlich reicht die

Basizität des komplexgebundenen Wasserstoffs nicht mehr zur Adduktbildung bzw. Addition von " BH_3 " zum Boranat aus. Um sie zu erhöhen, kann man die CO-Gruppen durch Phosphine ersetzen, die schwächere π -Akzeptoreigenschaften aufweisen. Daher wurde $(\text{CO})\text{-Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{WCl}$ mit LiBH_4 umgesetzt. Die Umsetzung verlief äußerst langsam und führte, wie das IR-Spektrum zeigt, ebenfalls nicht zum Boranat. Die im B-H-Streckschwingungsbereich registrierten Banden bei $2375\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, $2355\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ und $2253\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ lassen sich eindeutig dem Addukt $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ zuordnen, ebenso ein Peak im Massenspektrum bei $m = 276$. Es findet sich dabei in einem nicht unzersetzt trennbaren braunen Substanzgemisch. Im Massenspektrum läßt sich ein Molekül $(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{WH}$ nachweisen (vgl. Abb. 5). Im

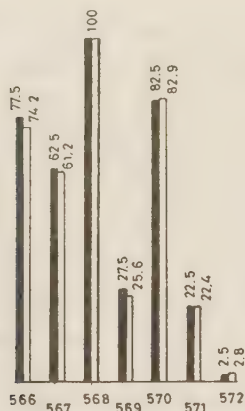


Abb. 5 Berechnetes (■) und gefundenes (□) Isotopenmuster für $(\text{CO})_2\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{WH}$

^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 findet sich eine schlecht aufgelöste Signalgruppe zwischen 7.6 und 7.0 ppm, ein Singulett bei 4.7 ppm und ein Dublett bei -4.0 ppm, $^2J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 36.4\text{ Hz}$ im Verhältnis 30:5.0:1.2, die den Phenyl-, Cyclopentadienyl- und Hydridprotonen zuzuordnen sind.

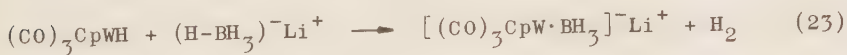
Die Intensität der Signale der Hydridwasserstoffe ist zwar um 20% größer

als im Verhältnis zu den $5\eta\text{Cp}$ -Protonen erforderlich wäre. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die Integration bei diesen Ringprotonen ebenso zu geringe Werte liefert, wie das auch bei Phenylprotonen häufig beobachtet werden kann. Wolframsatelliten bei den Hydridsignalen konnten wohl wegen Phosphorkopplung nicht mehr aufgelöst werden.

Obwohl sich die $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ -Verunreinigung in Benzol aus dem Gemisch lösen ließ, konnte kein analysenreines Produkt isoliert werden. Zur endgültigen Aufklärung der Produkte mußten noch andere Trennungsmethoden wie etwa Gelchromatographie eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang war jedoch in erster Linie von Bedeutung, daß man auf dem hier beschrittenen Syntheseweg nicht zum Boranat kommt.

2.2.2.4.2 Versuch zur Darstellung eines Anions $(\text{CO})_3\text{CpWBH}_3^-$

$(\text{CO})_3\text{CpWH}$ ist relativ wenig basisch. Sein Wasserstoff besitzt acide Funktion, denn er läßt sich mit Alkalien durch M^+ ersetzen. Im Essigsäuren wird aber wieder das Hydrid zurückgebildet. Man kann also ein $K_s < 10^{-5}$ annehmen⁹⁰. Soweit schien eine Reaktion gemäß Reaktion (23) wahrscheinlich.



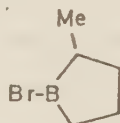
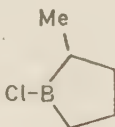
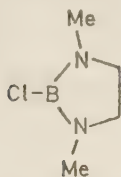
Verbindungen mit der Gruppierung $\text{M}\cdot\text{BH}_3$ sind etwa beim Rhenium als $[(\text{CO})_5\text{Re}\cdot\text{BH}_3]^-\text{M}^+$ bekannt⁹⁴. Diese und die analoge Manganverbindung erhält man durch Addition von Diboran an das jeweilige Carbonylmetallat $\text{M}(\text{CO})_5^-$. Die Umsetzung von $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ mit LiBH_4 lieferte jedoch keinen Wasserstoff. Es erfolgt keine Reaktion.

2.2.2.4.3 Reaktion von Tricarbonyl-(5η)-cyclopentadienyl-trimethylstannyl-wolfram mit Borhalogeniden

Ein völlig anderer Reaktionsweg zu Anionen mit W-B-Bindung läßt sich gemäß den folgenden Reaktionsschritten entwerfen:



Folgende Boran-Derivate wurden zur Realisierung der Reaktion (24a) eingesetzt:



Nach NMR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktionen reagiert 2,5-Dimethyl-1-chlor-2,5- diaza-1-bora-cyclopentan bei -80°C in 3 Tagen nicht, während sich das B-Chlorborolan rasch umsetzt, allerdings nicht im Sinne von Reaktion (24a) sondern von (25). Dies wird u.a. dadurch belegt, daß die bei 0.88 ppm ($\text{X} = \text{Cl}$) bzw. 0.97 ppm ($\text{X} = \text{Br}$) liegenden Singulett mit "Zinnsatelliten" von 45 bzw. 47 Hz nicht mit den für Me_3SnX zu erwartenden Signalen in Einklang zu bringen sind.

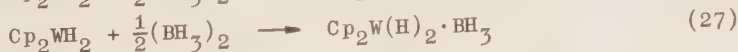
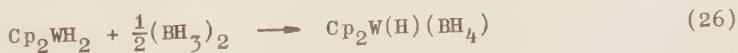


Damit war es nicht möglich, eine Umsetzung nach (24b) durchzuführen.

2.2.2.5 Reaktionen von Bis-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram- verbindungen mit Boranaten und Boranen

In den Verbindungen vom Typ $\text{Cp}_2\text{M}(\text{O})\text{BH}_4$ ⁴⁷ liegt das Metall M (M = Mo, W) in der ungewöhnlich hohen Oxidationsstufe VI vor. Ihre IR-Spektren im Bereich der BH_4 -Gruppe sind ungewöhnlich. Die B-H-Streckschwingungen liegen mit 2370 cm^{-1} , 2280 cm^{-1} und 1670 cm^{-1} bei M = W bzw. 2350 cm^{-1} , 2345 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} bei M = Mo unerwartet tief und sprechen für Koordination über nur eine H-Brücke (2 terminale und 1 Brückenschwingung). Dazu sollte ausgehend vom Verbindungstyp mit niedrigerer Oxidationsstufe (IV) und geringerer Koordinationszahl versucht werden, vergleichbare Komplexe zu synthetisieren.

Im Bereich von Wolfram-Verbindungen ist ein $\text{Cp}_2\text{WH}(\text{BH}_4)$ und ein $\text{Cp}_2\text{W}(\text{BH}_4)_2$ denkbar, die durch Addition von BH_3 an Cp_2WH_2 entstehen könnten*. Allerdings ist bekannt, daß das Wolfram-Atom in Cp_2WH_2 gegen Lewis-Sauren das Basezentrum darstellt. Folglich könnte statt einer Reaktion (26) die Umsetzung (27) dominieren.



Die Addition an ein Hydrid nach (26) wurde bereits häufig zur Boranatdarstellung benutzt⁸.

* Vorversuche zur BH_4 -Substitution am Cp_2WCl_2 führten nicht zu komplexen Boranaten

Als Beispiel für eine Adduktbildung nach (27) wurde schon die Addition von " BH_3 " an $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}]^-$ ⁹⁴ erwähnt.

Die Bis-(5 η)-cyclopentadienylhydride Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sowie Cp_2ReH addieren BCl_3 und BF_3 ⁹⁵. Daher wurde das Verhalten der Reihe der Chlorborane $\text{Cl}_{3-n}\text{BH}_n$ gegenüber Cp_2WH_2 untersucht und dabei auch ihr Verhalten gegenüber dem elektronenreicheren Cp_2WHLi ⁹⁶ mit in die Untersuchung einbezogen.

2.2.2.5.1 Die Addition von Chlorboranen $\text{BX}_{3-n}\text{H}_n$ an Cp_2WH_2

Die Addukte $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)⁹⁵ sind durch Analysen, Infrarotspektren und Bestimmung der Stöchiometrie der Umsetzung voll charakterisiert. In polaren und apolaren Medien lösen sie sich schlecht, zudem sind sie nicht flüchtig. Diese Eigenschaften ver-
eitelten eine Kristallzüchtung zur Strukturbestimmung und stehen der Aufnahme von NMR-Spektren entgegen. Für die Struktur der Addukte gibt es nur eine, allerdings sehr wahrscheinliche Annahme⁹⁵: das Wolfram besitzt in Cp_2WH_2 ein besetztes nichtbindendes Molekülorbital. Es kann ebenso wie bei Aminen zur Adduktbildung mit einer Lewisäure beitragen, belegt durch seine Protonierung zu Cp_2WH_3^+ . Den BX_3 -Addukten wird daher folgende Struktur zugeschrieben:

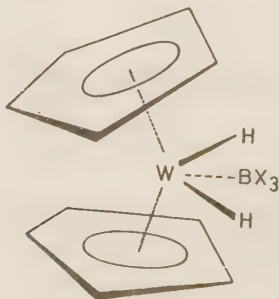
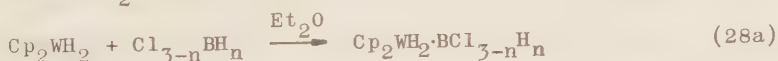


Abb.6: Strukturvorschlag
für $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BX}_3$

Dicyclopentadienylwolframdihydrid addiert aus Ätherlösung glatt Cl_2BH und ClBH_2 gemäß



Jedoch wird Diboran (bzw. BH_3) nicht mehr angelagert. Ebenso wenig läßt sich ein Addukt $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BPh}_3$ darstellen. Hieraus folgt, daß die Bor-Verbindung hinreichend acide sein muß. Die Acidität nimmt bekanntlich in der Reihe $\text{Cl}_3\text{B} > \text{Cl}_2\text{BH} > \text{ClBH}_2 > \text{BH}_3$ ab. Die neuen Verbindungen $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BCl}_2\text{H}$ und $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BClH}_2$ sind fast farblos und sehr schwerlöslich. Jedoch ließen sie sich ebenso wie $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BCl}_3$ (im Gegensatz zur Literatur) mit einigem Aufwand NMR-spektroskopisch vermessen. Die erhaltenen Daten sind zusammen mit BH- und WH-Valenzschwingungen in Tab. 9 aufgeführt.

Tabelle 9 ^{11}B - und ^1H -chemische Verschiebungen und IR-Werte der Verbindungen $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BX}_n\text{H}_{3-n}$

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^*$ [ppm]	$^1\text{J}_{\text{BH}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}^*$ [ppm]	J_{WH} [Hz]	ν_{WH}^{***} [cm ⁻¹]	ν_{BH}^{***} [cm ⁻¹]
Cp_2WH_2	-	-	-	-12.8	-	36	1915	-
$\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BCl}_3$	+5.6s	-5	-	- 6.7	+6	10	1935	-
$\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BHCl}_2$	+4.2d	-3	164	- 6.3	+6	**	1940	2280
$\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$	+0.8t	-3	142	- 6.5	+6	**	1939	2320

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett

* $\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B} - \delta^{11}\text{B}_{\text{BX}_n\text{H}_{3-n} \cdot \text{Et}_2\text{O}}$; $\Delta^1\text{H} = \delta^1\text{H} - 12.8 \text{ ppm}$

** Satelliten nicht aufgelöst

*** Während der Aufnahme der Spektren trat Zersetzung unter Schwarzfärbung auf.

Für eine Strukturzuordnung sind hier die ^{11}B -NMR-Spektren besonders aussagekräftig: Größe und Richtung der Verschiebungsdifferenz stehen im Einklang mit einer Adduktbildung nach Abbildung 6.

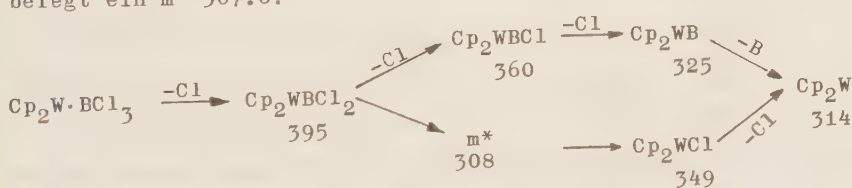
Die Erhöhung der Koordinationszahl und der Elektronendichte ziehen eine stärkere Abschirmung am Bor nach sich. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte liegen bereits im Bereich von Addukten $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BX}_n\text{H}_{3-n}$ (z.B. $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BHCl}_2$: - 2 ppm¹⁰⁰). Ein besonders wichtiger Beleg für die Adduktbildung ist die Multiplizität der Signale. Sie wird bei keinem der untersuchten Produkte verändert, d.h. die Wasserstoffatome des Wolframs treten weder in die Brückenstellung eines komplexen Boranats, noch tauschen sie mit Chloratomen am Bor aus. Im Gegensatz zum ^{11}B -NMR-Signal wandern die ^1H -NMR-Signale der WH_2 -Gruppe um 6 ppm zu tieferem Feld, was mit dem Entzug von Ladung aus dem benachbarten Wolfram erklärt werden kann. Die Lage der Cp-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum läßt sich aus experimentellen Gründen (enorme Verstärkung, Nähe der Signale des Lösungsmittels) nicht genau bestimmen.

Die IR-Banden sind nur unter Vorbehalt zu diskutieren, da trotz sorgfältiger Probenvorbereitung immer Schwarzfärbung während der Messung beobachtet wurde. Die Banden waren zudem sehr breit. Insgesamt sind die Änderungen im Bereich von νWH sehr gering im Vergleich mit denen in der ^1H -chemischen Verschiebung. Die Lage der BH-Valenzschwingungen steht im Einklang mit einer Adduktbildung.

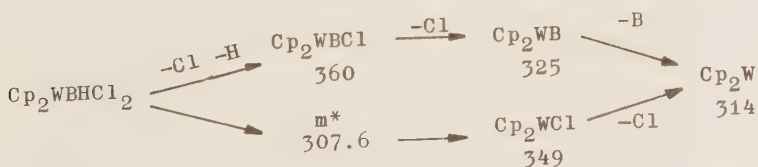
Außer der Adduktbildung muß noch eine oxidative Addition zu $[\text{Cp}_2\text{WH}_2(\text{BX}_n\text{H}_{2-n})]^+\text{Cl}^-$ bedacht werden. Gegen diese spricht vor allem die Lage des ^{11}B -NMR-Signals. Zudem belegt das im Massenspektrum beobachtete Moleküllion ein $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BX}_n\text{H}_{3-n}$. Von den Addukten wurden $\text{Cp}_2\text{WH}_2\text{BCl}_3$ und $\text{Cp}_2\text{WH}_2\text{BHCl}_2$ massenspektroskopisch untersucht*. Im Falle des BCl_3 -Adduktes ließ sich der Molekülpeak nur noch als Erhöhung in der Grundlinie erkennen. Die erste zählbare

* $\text{Cp}_2\text{WH}_2\text{BH}_2\text{Cl}$ dissoziierte im Hochvakuum bereits zu rasch.

Peakgruppe bei $m = 395$ läßt sich der Einheit $\text{Cp}_2\text{WBCl}_2^*$ zuordnen. Der weitere Abbau zur bor- und chlorfreien Zerfallsreihe des Cp_2W erfolgt unter Chlor- und anschließender Borabspaltung nach Schema 1. (Eine intensitätsschwache Peakgruppe bei $m = 386$ für Cp_2WCl_2 ist vermutlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen) Der Zerfall vom Cp_2WBCl_2 zum Cp_2WCl ist durch $m^* = 308$ belegt. Im Fall von $\text{Cp}_2\text{WH}_2\cdot\text{BHC}_2\text{Cl}_2$ erhält man als höchste Masse $m = 395$, die einem Teilchen Cp_2WBCl_2 entspricht. Hier verläuft der Zerfall, ebenfalls wieder begleitet von Wasserstoffabstraktion, unter sukzessiver Abspaltung der beiden Chloratome und des Bors im Anschluß nach Schema 2. Ein bei $m = 349$ auftretendes Teilchen kann Cp_2WCl zugeordnet werden. Die Entstehung aus dem $\text{Cp}_2\text{WBHCl}_2$ belegt ein $m^* 307.6$.



Schema 1: Abbau von $\text{Cp}_2\text{WH}_2\cdot\text{BCl}_3$ im Massenspektrometer (70 eV)



Schema 2: Abbau von $\text{Cp}_2\text{WH}_2\text{BHC}_2\text{Cl}_2$ im Massenspektrometer (70 eV)

Offensichtlich ist die Cp_2WB -Einheit unter den angewandten Bedingungen sehr stabil.

* Die Abspaltung von 2H liefert auch ausgehend vom Cp_2WH_2 die intensivsten Peaks (70 eV).

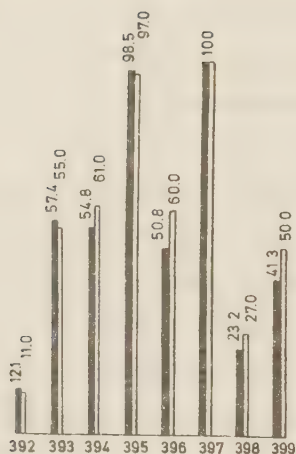


Abb. 7 Berechnetes (■) und (□) gefundenes Isotopenmuster für $\text{Cp}_2\text{W BHCl}_2$

2.2.2.5.2 Addition von Monochlorboran und Diboran an $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$

Wie gezeigt, kann man zwar BH_2Cl an Cp_2WH_2 addieren, Diboran jedoch nicht mehr. Verantwortlich dafür ist wieder die zur Öffnung der H-Brückenbindung des Diborans erforderliche Energie. Von einer erst in den letzten Jahren von Green⁹⁶ näher beschriebenen Verbindung, dem $[(5\eta)\text{-Cp}_2\text{WHLi}]_4$, kann eine höhere Basizität und damit auch die Bildung eines BH_3 -Adduktes erwartet werden.

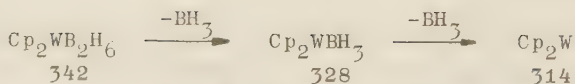
Tatsächlich werden von der gelben, schwerlöslichen Lithiumverbindung in Toluol 0.5 Äquivalente Diboran aufgenommen, wobei sich die Substanz deutlich heller färbte. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung mit einem (1:3:3:1) Quartett bei -14,75 ppm [$^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H})$ 124 Hz] begleitet von einem unaufgelösten Multipllett geringer Intensität bei -40 ppm (LiBH_4) spricht eindeutig für ein BH_3 -Addukt und schließt eine Umlagerung zu einem komplexen Boranat aus.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden Singulett bei -11.9 und -4.3 ppm beobachtet, die den Cp- bzw. Hydridwasserstoffen entsprechen. Die tetramere Lithiumverbindung besitzt chemische Verschiebungen bei -12.5 ppm und $+3.66$ ppm. Da alle Verschiebungen gegen eTMS bestimmt wurden, ist eine Interpretation wenig sinnvoll. Jedoch lassen die im Vergleich zu $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BCl}_3 \cdot n\text{H}_n$ -Addukten hochfeldverschobenen Hydridwasserstoffe eine völlig andere Geometrie in einer oligomeren Form annehmen.

Im IR-Spektrum von $\text{Cp}_2\text{WH}(\text{BH}_3)\text{Li}$ wurden Banden bei 2430 cm^{-1} (sh), 2398 cm^{-1} (s), 2304 cm^{-1} (m), 1970 cm^{-1} (vw) und 1874 cm^{-1} (m) registriert. Im Bereich von 2450 bis 2300 cm^{-1} treten normalerweise auch bei den Addukten $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ BH-Valenzschwingungen auf. Bei den restlichen Schwingungen handelt es sich vermutlich um W-H-Streckschwingungen*.

Die geringe Löslichkeit von $\text{Cp}_2\text{WH}(\text{BH}_3)\text{Li}$ (unzersetzt nur in Aromaten) gestattet zwar gerade noch die Messung von NMR-Spektren, vereitelt aber eine Molekulargewichtsbestimmung. Auch ein Massenspektrum konnte die Frage nach dem Assoziationsgrad nicht beantworten: Weder für ein Oligomeres, noch für ein Monomeres läßt sich ein Molekülpeak finden. Die höchste, noch deutlich abzählbare Peakgruppe tritt um die Massenzahl 342 auf. Sie kann einem Bruchstück $\text{Cp}_2\text{W}_1\text{B}_2\text{H}_6$ oder $\text{Cp}_2\text{W}_1\text{BH}_3\text{Li}_2$ (bezogen jeweils auf ^{184}W , ^{11}B , ^7Li) zugeordnet werden. Der Abbau dieses Bruchstückes erfolgt unter BH_3 -Abspaltung (Zerfallsschritte mit 7 Masseneinheiten Differenz für eine Dilithiumverbindung konnten nicht beobachtet werden).

* Die Bande bei 1970 cm^{-1} ist für eine B-H-Brückenschwingung zu schwach. Aber eine entsprechende Brücke stünde auch mit den anderen Daten nicht im Einklang.



Schema 3: Abbau des Bruchstückes $\text{Cp}_2\text{WB}_2\text{H}_6$ im Massenspektrum (70eV)

Die Isotopenmuster der Bruchstücke belegen, daß gleichzeitig der Abbau unter Wasserstoffabstraktion verläuft. Stellt man Koeffizientenmatritzen mit den theoretischen Intensitätswerten für die ersten fünf Schritte einer Wasserstoffabspaltung den gemessenen Intensitäten gegenüber, so findet man relativ große Faktoren für das jeweilige Bruchstück m und für $m-2$. Zum Vergleich mit den gefundenen Isotopenmustern wurde daher jeweils eine Superposition der theoretischen Muster von m und $m-2$ im Verhältnis der berechneten Faktoren gegenübergestellt. Sie sind in Abb. 8 zu sehen.

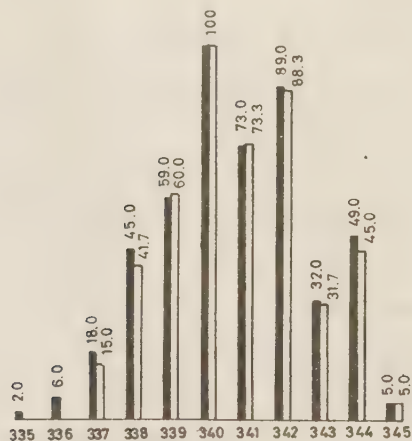


Abb. 8: Berechnetes (■) und gefundenes (□) Isotopenmuster für $\text{Cp}_2\text{W} \cdot \text{B}_2\text{H}_6^*$ und $(m-2)$ im Verhältnis $\frac{m}{m-2} = \frac{1}{1.32}$

* Die Annahme eines Li_2 statt BH_3 führt zu einem kaum abweichenden Isotopenmuster.

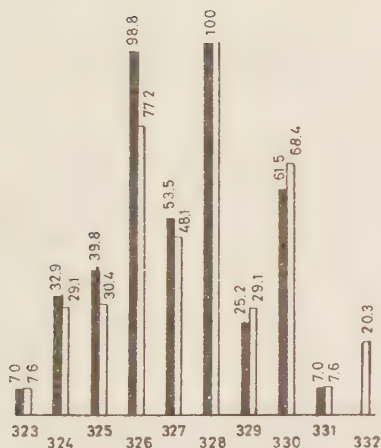


Abb. 9 : Berechnetes (■) und gemessenes (□) Isotopenmuster für Cp₂WBH₃ und (m-2) im Verhältnis

$$\frac{m}{m-2} = \frac{1}{1.62}$$

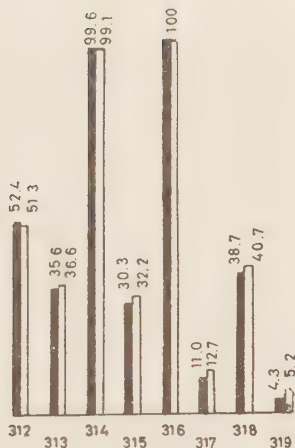


Abb. 10: Berechnetes (■) und gemessenes (□) Isotopenmuster für Cp₂WH₂ und (m-2) im Verhältnis

$$\frac{m}{m-2} = \frac{1}{1.46}$$

Das Massenspektrum steht zwar nicht im Widerspruch mit der Annahme eines oligomeren Adduktes, von dem nur Bruchstücke aufgefangen werden können, läßt aber keine genaueren Aussagen zu. Das bereits erwähnte intensitätsschwache ¹¹B-NMR-Signal bei -40 ppm entspricht LiBH₄, auch wenn kein aufgelöstes Quintett beobachtet werden konnte. Da im IR-Spektrum keine dazu gehörende B-H-Streckschwingungsgruppe bei 2290 cm⁻¹ sichtbar ist, wäre das Auftreten von LiBH₄ nur auf die Lösung beschränkt. Es ist denkbar, daß auch eine LiH-Abspaltung und anschließendem Abzug von "BH₃" nach (28) LiBH₄ im Gleichgewicht entsteht.



Jedoch bedürfte es zur Klärung dieses Verhaltens noch weiterer Versuche.

Soweit in (28) eine LiH-Eliminierung eine Rolle spielt, sollte der erste Schritt (a) durch LiCl-Eliminierung nach weiter rechts, der zweite Schritt (b) wegen der geringeren Lewis-Basizität deutlich nach links verschoben werden. Deshalb wurde der tetramere Lithiumkomplex in einem weiteren Versuch mit Monochlorboran umgesetzt.

Die 1:1-Reaktion von Cp_2WHLi mit BH_2Cl in Äther führte wieder zu einem hellgelben schwerlöslichen Produkt. Das ^{11}B -NMR wies nur ein Triplett (1:2:1) bei -12.7 ppm [$^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ 80 Hz] auf. Das spricht auch hier für die Annahme einer Adduktbildung.

Auch ein IR-Spektrum mit Banden bei 2400 cm^{-1} (s,br), 1930 cm^{-1} (m), 1855 cm^{-1} (m) bestätigt diese Annahme.

Im Massenspektrum gelang es wegen der geringen Flüchtigkeit und der Unbeständigkeit der Substanz nur noch, borfreie Bruchstücke zu beobachten.

Um weiter zu überprüfen, ob die Reaktion von BH_2Cl mit LiHWCp_2 wirklich gemäß



und nicht nach



erfolgt, wurde die Lithium-Verbindung mit einigen Borhalogeniden $\text{RR}'\text{BX}$ (Me_2BBr_2 , PhMeBBr) umgesetzt. Jedoch erfolgte keine Reaktion.

2.2.3 Wolframverbindungen und Borhydride in der Olefinmetathese

Über die katalytische Wirkung von Übergangsmetall-Verbindungen zur Disproportionierung von Olefinen nach (31), der sog. Olefinmetathese gibt es seit Mitte der 60er Jahre in der Literatur eine

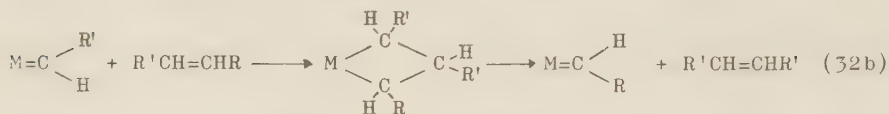
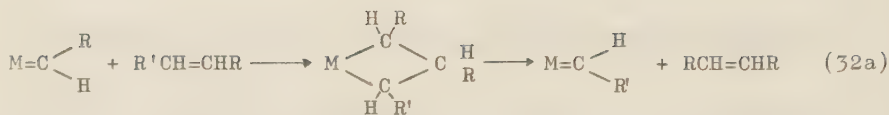


nur noch schwer überschaubare Anzahl von Beispielen der verschiedensten Katalysatoren sowie von Vorschlägen für ihren Mechanismus*. Besonders effektive Katalysatoren der Olefinmetathese sind Verbindungen des Wolframs, Molybdäns und Rheniums, meist im Gemisch mit Hauptgruppenmetallorganen. Nach Chatt et al.⁸¹ kann aber auch ein Gemisch von WCl_6 mit NaBH_4 eine Olefinmetathese bewirken. Somit war zu erwarten, daß unter den vorstehend beschriebenen Systemen eines oder mehrere ebenfalls die Olefinmetathese bewirken könnten.

Für den Mechanismus der Olefinmetathese wurde angenommen, daß zwei Olefin-Moleküle mit dem Metallzentrum unter Bildung eines Quasicyclobutans⁸², eines Metallocyclopentans⁸³ oder eines Tetramethylenkomplexes⁸⁴ in Wechselwirkung treten sollten. Durch paarweise Bindungsspaltung soll dabei entweder ein neues Olefin gebildet, oder das eingesetzte rekombiniert werden.

In jüngster Zeit wird jedoch der von Herrison und Chauvin⁸⁶ 1970 vorgeschlagene Carbenmechanismus (32) favorisiert.

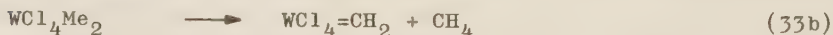
* Zusammenfassende Literatur^{107,108}.



Vor allem Casey⁸⁵ trug durch Produktuntersuchungen an deuterierten Olefinen viel zur Sicherung dieses Mechanismus bei. Allerdings ist ein Reaktionsprodukt, das man bei einem Carbenmechanismus erwarten sollte, nämlich ein Cyclopropan, bisher nicht beobachtet worden.

Folgende Voraussetzungen müssen für die katalytische Wirkung der Metallverbindung offenbar erfüllt sein:

1. In allen Fällen, die vom Übergangsmetallhalogenid und einem Hauptgruppenmetallorganyl ausgehen, kann - wie Muetterties⁸⁷ zeigte - die Bildung eines Carbenkomplexes auf folgende Weise erfolgen (33):



Das Methan stammt, wie die Deuterierung zeigt, aus dem ZnMe_2 , die Zwischenstufe WCl_4CH_2 wurde aber nur aus dem Reaktionsverlauf gefolgert und kann durchaus auch in einer niedrigeren Oxidationsstufe vorliegen.

In einem zweiten, weniger häufigen Katalysatortyp wird AlCl_3 als Kokatalysator eingesetzt. Dabei muß offensichtlich erst im Gemisch ein Aluminiumalkyl gebildet werden, um einen ähnlichen Verlauf zu erreichen.

2. Auch die Lewis-Acidität des Kokatalysators ist ein Merkmal der Metathesegemische. Dadurch kann ein Halogenid oder ein Neutralligand vom Wolframhalogenid abgezogen und damit am Übergangsmetall eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden.
3. Schließlich müssen die Kokatalysatoren reduzierende Eigenschaften besitzen (d.h. elektrophil sein), soweit nicht ohnehin von einer niedrigen Oxidationsstufe am Metall ausgegangen wird. Niedrige Oxidationsstufen sind Voraussetzung für die Bildung stabiler Carbenkomplexe.

Am Beispiel des hier interessierenden Gemisches aus WCl_6 und $NaBH_4$ (hier tritt als Kokatalysator statt des Metallorganyls ein Boranat auf), sollen folgende Fragen untersucht werden:

1. Ist ein Wolframboranat als Zwischenstufe nachzuweisen, und auf welche Oxidationsstufe am W ist aus der Wasserstoffentwicklung zu schließen?
2. Wirkt ein "stabiles" Wolframboranat für sich alleine katalytisch? Dies könnte durchaus der Fall sein, denn durch Fluktuation der BH_4 -Gruppe auch ohne "Hilfssäure" werden laufend freie Koordinationsstellen geschaffen.
3. Wirkt Diboran als Lewisäure auf Carbonyl- und Phosphinkomplexe unter Bildung freier Koordinationsstellen?
4. Ist eine Carbenzwischenstufe in Analogie zu dem von Muetterties vorgeschlagenen Weg⁸⁷ denkbar?

2.2.3.1 Die katalytische Aktivität von WCl_6 aktiviert mit BH_4 -Verbindungen

In der Tabelle E11 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zur Olefinmetathese aufgeführt, wobei vor allem WCl_6 /Boranate als Katalysatorsystem eingesetzt wurde. Die formale Oxidationsstufe, zu der das Wolfram dabei reduziert werden kann, ist auf S.32 angegeben. In den aufgeführten Versuchen wurde jeweils die Wolframverbindung in Benzol, Toluol oder Äther gelöst und nach Zugabe des Kokatalysators die entsprechende Wasserstoffmenge gemessen, die für die Vers.17-64 in Tab.E11 zu finden ist. Danach wurde das Katalysatorgemisch mit 2-Penten versetzt (Zeit s.Tab.8). Als Maß für die katalytische Aktivität wurde das Verhältnis der im Gaschromatogramm neu entstandenen Peaks für 2-Buten bzw. 2-Hexen gewertet, wobei ein Verhältnis von 1:2:1 für Buten:Penten:Hexen einer Aktivität von 100% entspricht [theor.Maximum nach (31)].

Was die durchschnittliche Oxidationsstufe am Wolfram angeht, so entspricht sie im Vers.23 ohnehin den Anforderungen an ein stark reduziertes Metall. In den anderen Fällen schließt die höhere Stufe das Vorliegen einer niedrigeren in der katalytisch aktiven Spezies nicht aus. Wie bereits beschrieben (vgl.S.35), lassen sich aus den Gemischen keine Wolframboranate isolieren, daher kann man über die Koordination am Wolfram keine Angaben machen, jedoch ermöglicht die Bildung einer niedrigeren Oxidationsstufe des Wolframs eine Erniedrigung der Koordinationszahl, unter Umständen aber auch eine Clusterbildung.- Die katalytische Aktivität der untersuchten Gemische war stets überraschend gering im Vergleich mit Literaturbeispielen.

Nach Abschluß der Katalyseversuche wiesen Muettert et al.⁸⁸ auf ähnliche Ergebnisse hin. Die Gemische von WCl_6 mit Metallalkylen (z.B. mit $LiBu^n$, wie auch hier in Vers.24 erwiesen sich als katalytisch nahezu inaktiv. Die beschriebene Arbeitsweise entspricht weitgehend den vorliegenden Versuchen. WCl_6 wurde frisch sublimiert und daraus nach Sublimation noch letzte Spuren von Oxidhalogeniden entfernt, frisch absolutierte Lösungsmittel wurden aufkondensiert und stets in Hochvakuumapparaturen gearbeitet. Dagegen war gerade in Fällen hoher katalytischer Aktivität der Luftausschluß nicht rigoros⁸⁹, vermutlich auch in dem System mit $ZnMe_2$. Auch in dem Versuch der Literatur mit $NaBH_4$ ⁸¹ war offensichtlich Luftsauerstoff zugegen. Damit ist nicht mehr von der Hand zu weisen, daß Radikale in der Olefinmetathese eine Rolle spielen!

2.2.3.2 Die katalytische Aktivität von $NEt_4[W(CO)_5BH_4] \cdot LiCl$

Die Verbindung $Et_4N[W(CO)_5BH_4] \cdot LiCl$ zeigte keine nennenswerte Metatheseaktivität, auch nicht in Gegenwart von O_2 . Daraus ist zu schließen, daß der Komplex als katalytisch aktive Zwischenstufe zu stabil ist und keine freien Koordinationsstellen durch Fluktuation oder Dissoziation der BH_3 -Gruppen geschaffen werden.

2.2.3.3 Wirksamkeit der Lewissäure " BH_3 " in Katalysegemischen

In fast allen Fällen enthalten die Reaktionsgemische der Olefinmetathesen eine Lewissäure. Mutmaßlich schaffen sie freie Koordinationsstellen. Im Versuch von Chatt⁸¹ muß diese Aufgabe das während der Reaktion gebildete " BH_3 " oder durch Austausch gebildete Chlorboran übernehmen. In eigenen Versuchen wurde ausgehend

vom $W(CO)_4L_2$, B_2H_6 (als Lewis-Säure) und Olefin auch nach 20 h noch kaum Metathese gefunden, im Gegensatz zu $AlCl_3$ als Lewis-säure, wobei bereits nach 12 h 40% Umsatz entsprechend dem Gleichgewicht (31) erreicht wird (unter Lufteinwirkung wäre noch raschere Reaktion zu erwarten). Das IR-Spektrum der Gasphase gab keinen Hinweis auf die Bildung eines $BH_3 \cdot CO$ und im IR des Rückstands war kein $BH_3 \cdot L$ nachzuweisen. Mutmaßlich erfolgte eine Hydroborierung des Olefins.

2.3 Versuche zur Darstellung von Boranaten des Niobs und Tantals

Auf die 5 η -Cyclopentadienyl-Metallboranate der Elemente Niob und Tantal^{55,58} wurde bereits auf S.41 hingewiesen. Darüber hinaus sind von diesen Elementen keine Boranate bekannt. Die Annahme H.Neumaiers¹⁰², daß die Boranate des Niobs und Tantals instabiler sind als deren Alanate, muß jedoch vom heutigen Standpunkt aus in Frage gestellt werden. Die Existenz von Alanaten, etwa einem Nb₂(AlH₄)₇ (Zers. bei -70°C) wurde von ihm durch Verhältnisanalysen erschlossen. Es gab jedoch zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen keine spektroskopischen Möglichkeiten, die erhaltenen Produkte darauf zu prüfen, ob reine Verbindungen oder Gemische mit gleichem Elementverhältnis vorlagen. Alle Versuche Neumaiers gingen von NbCl₅ bzw. TaCl₅ aus. Umsetzungen mit LiAlH₄ bzw. LiBH₄ in Äther wurden unter Kühlung bis zu -110°C durchgeführt. Dieser Weg wurde daher hier nicht weiter verfolgt. Jedoch wurde die Reaktion von TaCl₅ mit LiBH₄ tribochemisch (ohne Lösungsmittel) durchgeführt. Ta(OEt)₃Cl₂ wurde mit LiBH₄ in gleicher Weise, aber auch in Ätherlösung umgesetzt. Vor allem aber wurden Reaktionen von M(OR)₅ (M = Nb, Ta) mit Diboran bzw. BH₃·THF untersucht.

2.3.1 Reaktion von TaCl₅ und (EtO)₃TaCl₂ mit LiBH₄

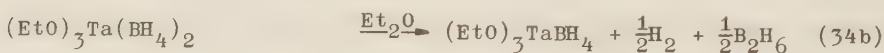
ZrCl₄ und HfCl₄ setzen sich mit festem LiBH₄ glatt unter Metathese zum flüchtigen Zr(BH₄)₄ bzw. Hf(BH₄)₄ um¹⁰⁶. Die analog durchgeführte Umsetzung von festem TaCl₅ mit 5 Mol LiBH₄ lieferte kein Tantalboranat. Nach 3 Tagen bei -20°C ließ sich IR-spektroskopisch nur LiBH₄ durch seine BH-Bande bei 2290 cm⁻¹ erkennen.

Ein komplexes Boranat $Ta(BH_4)_nCl_{5-n}$ oder $Ta(BH_4)_nCl_m$ ($n+m = 2-5$) war nicht nachzuweisen. Die entwickelten Wasserstoff- und Diboranmengen lagen bei etwa 2% des eingesetzten Tantals. Diese Vorversuche legen nahe, daß eine Metathese außerordentlich langsam und stets gefolgt von reduktiver Zersetzung unter Metallabscheidung vor sich geht.

Um stabilere Tantalboranate zu erhalten, wurde $(EtO)_3TaCl_2$ mit 2 Äquivalenten $LiBH_4$ zur Reaktion gebracht. Wieder erfolgte eine sehr langsame Reaktion, begleitet von rascher Zersetzung. Die Wasserstoffentwicklung betrug nach 3 Tagen etwa 3% d.Th., die Diboranentwicklung lag in diesem Fall unter 2%. Offensichtlich reagiert B_2H_6 mit den Alkoxygruppen.

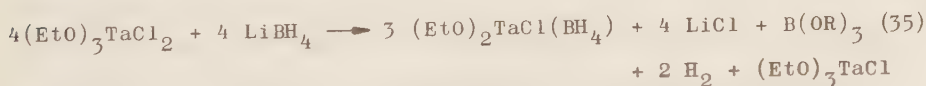
2.3.2 Reaktion von $(EtO)_3TaCl_2$ mit $LiBH_4$ in Äther

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, wurde die Umsetzung von $(EtO)_3TaCl_2$ mit $LiBH_4$ in Lösung durchgeführt und Äther als Lösungsmittel gewählt. Als möglich angesehen wurden die Reaktionen nach (34).



Bei $-20^\circ C$ färbte sich die farblose Lösung in 4 Stunden kräftig rot. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Der freigesetzte Wasserstoff entsprach 0.81 Äquivalenten H bezogen auf Tantal, d.h. es erfolgte eine weitgehende Reduktion zur Oxidationsstufe IV des Tantals. Die Diboranmenge betrug 0.06 B_2H_6 /Ta. Sie liegt damit weit unter der nach (34) erwarteten Menge. Auch der $LiCl$ -Niederschlag (0.8 statt 2 Äquivalente) entsprach nur 40% der be-

rechneten Menge. Man erhielt aus Pentan, Toluol oder Tetrahydrofuran kein kristallines Material. Bei -30°C fiel das rote Produkt als zähes Öl aus. Außerdem konnten aus ihm im Hochvakuum keine flüchtigen Boranate isoliert werden. In der darüberstehenden, leicht braun gefärbten Lösung befanden sich, belegt durch ^{11}B -NMR-Signale bei 18 ppm und -38 ppm (Quartett, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$: 80 Hz) noch $\text{B}(\text{OEt})_3$ und LiBH_4 . Nach dem Abziehen alles Flüchtigen blieb ein braunes Pulver zurück, in dem sich durch zwei Signalgruppen im ^1H -NMR bei 1.40 und 6.70 ppm noch Alkoxidgruppen nachweisen ließen. Die daraus freigesetzte H_2 Menge läßt auf 4.85 mmol verbliebenes LiBH_4 schließen. Ein Teil des roten, zähen Öls wurde hydrolysiert und lieferte das analytisch bestimmte Atomverhältnis $\text{B}:\text{H}^-:\text{Cl}^- = 1.00:1.07:1.24$. Aus diesem Verhältnis und aus dem Reaktionsverlauf kann man schließen, daß die Reaktion nicht nach (34), sondern eher nach (35) ablief.



Die beobachteten IR-Banden im BH-Valenzschwingungsbereich sowie die ^{11}B -chemischen Verschiebungen finden sich in Tab.10 und werden auf S.82 diskutiert.

2.3.3 Reaktion von Niob- und Tantalpentaalkoxiden mit B_2H_6 - bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

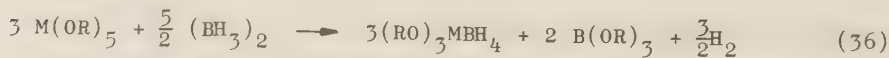
Ein weiterer möglicher Weg zu Boranaten des Niobs und Tantals besteht in der Umsetzung von Diboran mit den Alkoxiden dieser Elemente. Analoge Reaktionen wurden jüngst beim Titan ausführlicher diskutiert. Ausgehend von $\text{Ti}(\text{OR})_4$ erfolgt dabei Reduktion mindestens zum $\text{Ti}(\text{III})$ ¹⁶. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

wurden $\text{Ti}(\text{BH}_4)_2(\text{OR})$ und/oder $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ -Solvate gefunden^{16,59}. Neuerdings wurde, allerdings auf anderem Weg auch $[(\text{RO})_2\text{TiBH}_4]_2$ (für $\text{R} = \text{Bu}^t$) dargestellt¹⁴. Die Stabilität dieser Boranate nimmt mit wachsender Zahl der BH_4 -Gruppen am $\text{Ti}(\text{III})$ deutlich ab.

Im vorliegenden Fall wurde besonders das Verhalten von $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ gegenüber " BH_3 " bei verschiedenen Konzentrationen und Molverhältnissen in Gegenwart von THF und Et_2O untersucht. Außerdem wurde auch die Reaktion der Pentaisopropoxide von Niob und Tantal sowie von $\text{Nb}(\text{OMe})_2(\text{OBu}^t)_3$ studiert. Die experimentellen Daten enthält Tab. E.12.

Bei allen Versuchen wurde B_2H_6 bzw. $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ auf die Lösung des Alkoxids kondensiert, wobei Diboran bereits bei -78°C aufgenommen wurde. Eine Reaktion unter Gasentwicklung und Rotfärbung trat aber erst ab etwa -20°C auf. Nur wenige Temperaturgrade höher setzte wieder eine rasche reduktive Umsetzung ein. Sämtliche Reaktionen führten zu letztlich roten, zähen Ölen, und die flüchtigen Produkte (Temp. bis $+50^\circ\text{C}$) wurden als $\text{B}(\text{OR})_3$ und $\text{HB}(\text{OR})_2$ identifiziert. Im Vers.76 wurden dabei fast 80% des eingesetzten Bors in dieser Form abkondensiert. Zurück blieben schwarze, undefinierte Zersetzungsprodukte.

Am einfachsten zu deuten sind die Versuchsergebnisse beim Molverhältnis $\text{M}:\text{B} = 3:5$. Die H_2 -Entwicklung legt eine Reduktion zur Oxidationsstufe IV nahe, so daß eine Reaktion nach (36) wahrscheinlich wird.



So lieferte ein Versuch mit $(\text{EtO})_5\text{Ta}$ in THF beim Verhältnis $\text{Ta}:\text{B} = 3:5$ 99% des für die Reduktion zu TaIV erforderlichen Wasserstoffs.

Das entstandene zähe rote Öl enthielt den für $(\text{EtO})_3\text{TaBH}_4$ berechneten B- und H^- -Anteil. Eine verbrennungsanalytische Bestimmung von C und H scheiterte daran, daß keine Einwaage ohne Zersetzung des empfindlichen Produkts gelang. Auch bei der kryoskopischen Bestimmung der Molmasse trat Zersetzung auf. ^{11}B -NMR und IR-Werte sind in Tab.10 aufgeführt. Sie werden auf S.79 diskutiert.

Erhöht man den BH_3 -Anteil etwa auf das Verhältnis $\text{M}:\text{B} = 1:3$ und die Reaktionszeit von 3 auf 8 h, so findet man eine Wasserstoffentwicklung von fast 2 Äquivalenten H, so daß etwa eine Oxidationsstufe von III für das Metall (genauer 3.15) erreicht wird. Das Produkt ist offensichtlich ein Gemisch und ein dunkles Zersetzungsprodukt, während die IR-aktiven Bestandteile wegen ihrer Spektren im Bereich der BH -Valenzschwingungen auf das Vorliegen derselben Boranate wie im vorhergehenden Versuch schließen lassen. Daraus kann man annehmen, daß einmal gebildetes Tantalboranat mit mehr als einer Boranatgruppe auch unter -20°C rasch reaktiv zersetzt wird, während das einfach-substituierte Boranat noch spektroskopisch erfaßt werden kann. Vermutlich wird durch die Zersetzungsprodukte der weitere Zerfall noch katalysiert. Aus diesem Grund und auch wegen der ähnlichen Löslichkeit wurde die Isolierung eines Primärproduktes verhindert. Die Wahl anderer Lösungsmittel (Pentan, Äther) (s.Tab. E12) bringt keine wesentlichen Änderungen im Reaktionsverhalten. Unterhalb von -20°C reagiert $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ kaum mit Diboran (das schon bei -78°C aufgenommen wird). Knapp darüber tritt schon wieder Zersetzung auf. Wie weiter unten gezeigt wird, ändern sich dabei auch die IR-Spektren nicht wesentlich.

Geht man zu sperrigen Alkoxyresten wie dem Isopropylrest über, so resultiert daraus keine deutliche Änderung im Reaktionsverlauf. Untersucht wurde zunächst wieder ein Verhältnis $M:B = 3:5$. Dabei gelang es, die Reaktion wieder auf der Stufe des $Nb(IV)$ bzw. $Ta(IV)$ zu halten. Ein Stabilitätsunterschied der Boranate $(RO)_3MBH_4$ ließ sich nicht erkennen. Bei großem BH_3 -Überschuß, wie er etwa in Vers. 72 und 75 eingesetzt wurde, führte zur Entwicklung von mehr als 2 Mol Wasserstoff je Mol $M(OR)_5$. Hier gelang es, spektroskopisch auch eine vom $(Pr^iO)_3NbBH_4$ verschiedene Spezies nachzuweisen, die sich jedoch nicht isolieren ließ. Aus den analytischen B- und H-Werten in Versuch 72 darf angenommen werden, daß dabei mehr als eine BH_4 -Gruppe am Metall gebunden vorliegt. Die Oxidationsstufe des Metalls ist aber nicht gesichert. Auch die Reaktion von Diboran mit dem gemischten Alkoxid $Nb(OMe)_2(OBu^t)_3$, bei der einerseits die beiden OMe-Gruppen besonders leicht austauschbar sind, die drei OBu^t -Gruppen besonders stabilisierend sein sollten, brachte keine neuen Ergebnisse. Andererseits ergaben Vorversuche, daß $Nb(OMe)_5$ auch unterhalb von $-20^\circ C$ noch kein stabiles Produkt lieferte. $[M(OBu^t)_5]$ als Gegenbeispiel führte ebenfalls zu Zersetzung; das $Nb(O^tBu)_5$ scheint allerdings nur mit $OM(OR)_3$ verunreinigt darstellbar zu sein].

Die Tatsache, daß ein $(RO)_3MBH_4$ offensichtlich noch mäßig stabil ist, während mehr BH_4 -Gruppen am Nb und Ta zur raschen reduktiven Zersetzung führen, ist vergleichbar mit dem für das Titan eingangs angedeuteten Trend: $Ti(BH_4)_3$ zersetzt sich bereits unterhalb von Raumtemperatur, $[(RO)Ti(BH_4)_2]_2$ ist (für $R = Pr^i$) bis fast $50^\circ C$ stabil¹⁶ und $[(RO)_2TiBH_4]_2$ (für $R = Bu^t$) zeigt eine noch höhere Zersetzungsschwelle¹⁴. Daß zwischen dem Verhalten der Bo-

ranate des Niobs und Tantals kein großer Unterschied besteht, verwundert auf Grund der sehr ähnlichen Chemie der beiden Elemente nicht.

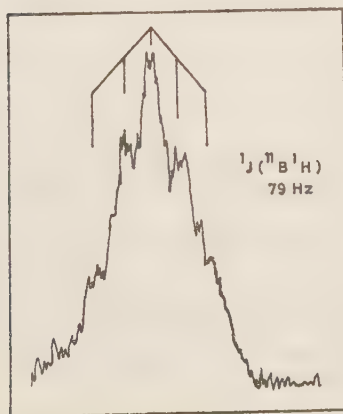
2.3.4 Spektroskopische Untersuchung der Boranate des Niobs und Tantals

2.3.4.1 ^{11}B -NMR-Spektren

Über die ^{11}B -NMR-Spektren läßt sich eine intakte BH_4 -Gruppe nachweisen, zudem geben chemische Verschiebung, Kopplungskonstanten, insbesondere aber die Linienform des BH_4 -Quintetts Informationen über die Metall- BH_4 -Gruppierung. Die in der Tab.10 aufgeführten ^{11}B -chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden nachfolgend diskutiert.

Das als $(\text{EtO})_3\text{TaBH}_4$ angesprochene rote Produkt liefert als THF-Lösung ein ^{11}B -NMR-Signal bei -18.5 ppm als 1:4:6:4:1-Quintett mit $^1\text{H}(^{11}\text{B}^1\text{H}):79$ Hz (Abb.11).

Abb.11 ^{11}B -NMR-Signal von " $(\text{RO})_3\text{TaBH}_4$ " in THF aus Vers.66



Die Verbindungen $(\text{Pr}^i\text{O})_3\text{TaBH}_4$ und $(\text{Pr}^i\text{O})_3\text{NbBH}_4$, deren Bildung man gemäß den Versuchen 71 und 76 (vgl.Tab.E12) annehmen darf, weisen unaufgelöste Quintetts bei -18 bzw. -15.5 ppm auf. Eine entsprechende Hochfeldverschiebung vom leichteren zum schwereren Element innerhalb einer Gruppe von 8.5 auf 14.7 ppm wurde bei den Tetrakis(tetrahydro)boraten des

Zirkoniums und Hafniums beobachtet¹⁰⁰. Niob- und Tantalboranate, die bei größerem BH_3 -Überschuß (Vers.73) gebildet werden, liefern breite Signale zwischen -6 und -8 ppm, wobei während des Messens bereits Zersetzung auftritt [erkennbar an Gasentwicklung, Schwarzfärbung und dem Auftreten eines Singulett bei +18 ppm und eines Dubletts bei +26 ppm $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}):150\text{ Hz}$ für die Zersetzungsprodukte $\text{B}(\text{OR})_3$ bzw. $\text{HB}(\text{OR})_2$]. Man darf dabei wohl den Austausch mindestens einer weiteren Alkoxygruppe annehmen, vermutlich begleitet von einer reduktiven Zersetzung und nicht von Verbindungen der Oxidationsstufe + III*. Auch beim Ti(III) wurde mit abnehmender Zahl von Alkoxidgruppen und zunehmender Zahl von BH_4 -Gruppen je Ti-Atom eine Tieffeldverschiebung beobachtet. Beim Übergang vom $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ über $(\text{Bu}^t\text{O})\text{Ti}(\text{BH}_4)_2$ zum $(\text{Bu}^t\text{O})_2\text{TiBH}_4$ treten ^{11}B -chemische Verschiebungen von +3.3 ppm über -11.5 ppm zu -19.9 ppm auf.

Schließlich sei auf das Produkt der Reaktion von $(\text{EtO})_3\text{TaCl}_2$ mit Lithiumboranat (Vers.66) eingegangen. Das sehr schlecht aufgelöste Quintett des Reaktionsprodukts bei -9 ppm spricht wieder für das Vorliegen eines komplexen Boranats, dessen Verhältnisanalyse ein $(\text{EtO})_2\text{TaCl}(\text{BH}_4)$ nahelegt. Es zeigt gegenüber " $(\text{RO})_3\text{TaBH}_4$ " eine Tieffeldverschiebung von fast 10 ppm. Die vergleichbare Titanverbindung $[\text{ClTi}(\text{BH}_4)_2]_2$ weist dagegen relativ zu der entsprechenden Alkoxyverbindung eine Hochfeldverschiebung um die gleiche Größenordnung auf. Beim Titan sind sowohl $\text{ClTi}(\text{BH}_4)_2$ als auch $(\text{RO})\text{Ti}(\text{BH}_4)_2$ dimer. Für die hier vorgestellten Tantalprodukte können noch keine Angaben über den Assoziationsgrad und das mag-

* Da die Multiplizität der Signale zwischen -6 und _R-8 ppm jedoch nicht zu erkennen ist, ist das Auftreten von $\text{M}-\overset{\text{I}}{\text{O}}-\text{BH}_3$ nicht ganz auszuschließen.

netische Moment gemacht werden. Daher läßt sich auch der Einfluß eines paramagnetischen Kontaktshifts schlecht abschätzen.

2.3.4.2 IR-Spektren

Die Wellenzahlen für die Streckschwingungen terminaler und brückenständiger Wasserstoffe in dem vorstehend genannten Produkt sind in der Tab.10 zu finden.

Dabei treten bei allen Produkten, die mit einem geringen BH_3 -Überschuß über das $\text{M}:\text{BH}_3$ -Verhältnis von 3:5 (Vers.66) hinaus durchgeführt wurden, Banden auf, die Abb. am Beispiel $\text{Ta}(\text{OEt})_5/\text{BH}_3$ zeigt: Zwei intensive Banden bei etwa 2440 cm^{-1} und 2390 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2360 cm^{-1} .



Abb.12 IR-Spektrum von " $(\text{EtO})_3\text{TaBH}_4$ " als Film im Bereich zwischen 2000 ml und 2500 cm^{-1}

Vergleichsweise schwächere Banden liegen bei 2240 und zwischen 2180 und 2070 cm^{-1} . Das Auftreten von mindestens je 1 Valenzschwingungsbanden im Bereich der $\nu_{\text{BH br}}$ und $\nu_{\text{BH term}}$ läßt nach Tab.5 (s.Seite22) auf eine Doppelhydridbrücke schließen. Das Auftreten von langwelligen Schultern kann nicht auf ν^{10}_{BH} zurückgeführt werden. Sie könnte entweder von einer Gruppierung ROBH_3^- oder von einer Summenfrequenz (δBH_2) herrühren. Auch bei Erhöhung der BH_3 -Konzentration (Vers.68) bleibt dieser Verbindungstyp das einzige, spektroskopisch unzer-

Tab.10 ^{11}B -NMR- und IR-spektroskopische Daten zu den Boranaten des Niobs und Tantalns

Vers.	Ausgangs- verb.	M:B	Vermuteter Verb. Typ *	^{11}B [ppm]	Multipliz. $1J(^{11}\text{B}^{1}\text{H})$	Lösungs- mittel	IR (als Film) ν_{BH} term [cm $^{-1}$]	ν_{BH} br [cm $^{-1}$]
66	(EtO) $_3\text{TaCl}_2$	1:2	B	- 9.0	quart, unauf- gelöst	Et $_2$ O	2470sh, 2420s;	2150m, 2060sh
67	Ta(OEt) $_5$	3:5	A	-18.5	quart. 79Hz	THF	2420s, 2394s;	2240m-w, 2180m, 2080w
68/70	Ta(OEt) $_5$	1:20	C	- 8	unaufgel. br	Et $_2$ O	2450s, 2420s;	2080br Zers.
71	Nb(OPr i) $_5$	1:2	A	-15.2	quart, unauf- gelöst	C $_6$ H $_5$ Me	2450s, 2392s, 2360sh; 2230m, 2140m, br	
73	Nb(OPr i) $_5$	1:58	C	- 5.8	Multiplett breit	C $_6$ H $_5$ Me	2435s, 2405s, 2360sh; 2220w, 2095m, br	
75	Nb(OPr i) $_5$	3:17	C	-	nicht meßbar	C $_5$ H $_{12}$	2520s, 2480s, 2430m; 2100s, br **	
76	Ta(OPr i) $_5$	3:5	A	-18	Multiplett breit	THF	2435s, 2395s, 2360sh; 2230w, 2120m, br	
77	Nb(OBu t) $_3$ (OMe) $_2$	3:5	A	-12	Multiplett breit	THF	2430s, 2390s, 2360sh; 2200m, 2060m	

* Verbindungstypen: A = (RO) $_5\text{MBH}_4$; B = (RO) $_2\text{MCl}(\text{BH}_4)$, C = (RO) $_n\text{M}(\text{BH}_4)_{4-n}$ für n $\leq$ 2

** Pentanlösung

setzt nachweisbare Produkt. Jedoch werden bei den Produkten, die sich von $\text{Nb}(\text{OPr}^i)_5$ ableiten (Vers.75), die $\nu_{\text{BH term}}$ in einen Bereich zwischen 2530 und 2470 cm^{-1} verschoben, während die Lage der Brückenschwingungen weitgehend erhalten bleibt. Die Anzahl der Banden entspricht aber weiter einer Doppelhydridbrücke. Die Lage der Banden ist ähnlich wie bei den Titanverbindungen $[(\text{RO})_2\text{TiBH}_4]^{14}$ und $(\text{RO})\text{Ti}(\text{BH}_4)_2^{16}$. Schließlich spricht auch das IR-Spektrum des als $(\text{RO})_2\text{TaCl}(\text{BH}_4)$ angesehenen Produkts mit $\nu_{\text{BH br}} 2470 \text{ cm}^{-1}$ und 2420 cm^{-1} sowie $\nu_{\text{BH term}}$ mit 2150 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} für das Vorliegen einer BH_2Ta -Brücke.

2.4 Vergleich der IR-Spektren komplexer Übergangsmetall-Boranate

Die IR-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Beurteilung der Bindungstypen von Boranaten. Im Gegensatz zur "langsamen" NMR-Spektroskopie gibt sie detailliertere Auskunft über die Struktur der jeweiligen Verbindungen. Außerdem kann sie auch zur Untersuchung schwerlöslicher Boranate herangezogen werden. Aus diesen Gründen findet man in der Literatur weitaus mehr schwingungsspektroskopische als NMR-spektroskopische Daten. Im folgenden werden die IR-Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Boranate mit jenen ausgewählter Literaturverbindungen verglichen. Die Zusammenhänge zwischen der Zahl von BH-Streckschwingungen, der lokalen Symmetrie und der Art der Wasserstoffverbrückung finden sich auf S.22; nachstehend werden in erster Linie die Bandenlagen verglichen.

Bei allen komplexen Boranaten handelt es sich um vielatomige Moleküle. Die Zuordnung einzelner Schwingungsfrequenzen etwa zu BH-Valenzschwingungen kann deshalb nur näherungsweise erfolgen. Dies ist aber möglich, da die Masse des Wasserstoffs klein ist im Vergleich zu Bor oder dem Metall, an das die BH_4 -Gruppe gebunden ist, und daher bevorzugt seine Schwingungsbewegungen ausführt.

Spiro et al.¹²¹ konnten durch IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen und Rechnung am $Hf(BH_4)_4$ und $Hf(BD_4)_4$ zeigen, daß durch Schwingungsbanden im Bereich von 2600 cm^{-1} bzw. 2200 cm^{-1} der Typ der Valenzschwingungen von terminalen oder brückenständigen Wasserstoffen noch recht gut beschrieben wird. Die untersuchten Banden waren zu mehr als 90% auf die zugeordneten Valenzschwingungen zurückzuführen. Die BH-Deformationsschwingungen treten normalerweise in einem Bereich zwischen 2000 und 1300 cm^{-1} auf. Deshalb werden sie häufig von anderen Schwingungsbanden verdeckt, oder können nicht davon unterschieden werden. Eine eindeutige Zuordnung gelingt daher meist nur dann, wenn die entsprechende BD_4 -Verbindung zum Vergleich herangezogen wird. Deshalb finden sich in der Literatur auch nur vereinzelte Daten für die Deformationsschwingungen, und sie werden hier nicht zum Vergleich herangezogen.

Auch die Zuordnung von Brückenstreckschwingungen stößt zum Teil auf Schwierigkeiten. Dies gilt insbesondere für CO-Komplexe, da sie von den äußerst intensiven Carbonylbanden verdeckt werden können*.

* Ramanspektroskopische Daten zur Ergänzung wurden nur in den seltensten Fällen ermittelt, da durch Fluoreszenz oft die Bestimmung der Bandenlage verhindert wird¹¹⁵.

Nachfolgend werden die BH-Valenzschwingungen von komplexen Boranaten anhand von ausgewählten Beispielen (Tab.6, S.23, Tab.10, S.82 und Tab.11, S.86) unter verschiedenen Gesichtspunkten beobachtet und, soweit möglich, interpretiert.

Zunächst soll dazu auf einige Fragen eingegangen werden.

1. Gibt es eine charakteristische Änderung des IR-Spektrums beim Vergleich komplexer Boranate von Elementen derselben Übergangsreihe?
2. Wie ändern sich innerhalb einer Gruppe des Periodensystems die BH-Valenzschwingungen der Boranate?
3. Welchen Einfluß hat der Wechsel von Liganden auf die BH-Valenzschwingungen?
4. Wie wirkt sich eine Änderung der Oxidationsstufe am gleichen Element aus?
5. Welche typischen Bandenlagen ergeben sich für die BH-Streckschwingungen von drei-, zwei- und einfach-wasserstoffverbrückten Boranaten?
6. Besteht ein Zusammenhang zwischen Bandenlage, Ionencharakter und Stabilität komplexer Boranate?
7. Lassen sich aus der Aufspaltung zwischen $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ und $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ oder aus der Aufspaltung der beiden Valenzschwingungstypen selbst Korrelationen zu den Eigenschaften ableiten?

ad 1. Für Boranate, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch das Zentralatom unterscheiden, gibt es im Bereich der Übergangsmetalle nur wenige Beispiele: Cp_2TiBH_4 (46) und Cp_2VBH_4 (49).

Tabelle 11: BH-Streckschwingungen komplexer Boranate

Verb. Nr.	Verbindung	ν BH _{term} [cm ⁻¹]	ν BH _{br} [cm ⁻¹]	Proh. Lit. art**
<u>45</u>	Cp ₂ YbBH ₄ THF	2393m, 2353s	2238w, 2171s, 2135s	N 115
<u>46</u>	Cp ₂ TiBH ₄	2438s, 2400vs	2050m, 1940s	N 58
<u>47</u>	Cp ₂ Zr(BH ₄) ₂	2440 , 2386	2142 , 1297	N 116
<u>48</u>	Cp ₂ Hf(BH ₄) ₂	2438. , 2380	2147 , 1312	N 116
<u>49</u>	Cp ₂ VBH ₄	2442s, 2418s	1745m, 1650m	N 58
<u>50</u>	Cp ₂ NbBH ₄	2460s, 2432vs	1745m, 1628s	N 58
<u>51</u>	Cp ₂ Nb(Cl)BH ₄	~2460	~1900	* 57
<u>52</u>	Cp ₂ Zr(H)BH ₄	2443m, 2400m	2034m, 1955s, 1945vs	N 56
<u>53</u>	Cp ₂ Mo(0)(BH ₄) ₂	2350s, 2245s	1820vw, 1650w, 1470m	N 47
<u>54</u>	Cp ₂ W(0)(BH ₄) ₂	2370s, 2280s	1670s, 1680s	N 47
<u>55</u>	Ti(BH ₄) ₃ · 2THF	2443s, 2400s	2240w, 2138s	N 16
<u>56</u>	Cr(BH ₄) ₂ · 2THF	2380 , 2350	2120 , 2015	N 14
<u>57</u>	Zn(BH ₄) ₂ · 2THF	2440s, 1390w	2220w, 2090s	N 79
<u>58</u>	NEt ₄ W(CO) ₅ BH ₄ · LiCl	2370s, 2340s	2000	N **
<u>59</u>	(Ph ₃ P) ₃ Ru(H)BH ₄	2382s, 2340sh	2080w	N 61
<u>60</u>	(Ph ₃ P) ₃ (CO)Ru(H)BH ₄	2382m, 2350w	2150w, 1970m	N 61
<u>61</u>	(Cy ₃ P) ₂ (CO) ₂ Ru(H)BH ₄	2480m, 2430m	1982m, 1912m	N 61
<u>62</u>	Cy ₃ PCo(H)BH ₄	2390 , 2368	1958 , 1379	* 117
<u>63</u>	(Ph ₃ P) ₃ (N ₂)CoBH ₄	2388s, 2350w	2058w, 2020w	N 60
<u>64</u>	(Cy ₃ P) ₂ Ni(H)BH ₄	2360s	2050m, 1868m	N 73
<u>65</u>	(Pr ⁱ ₃ P) ₂ Ni(H)BH ₄	2360s	2060m, 1860m	N 73
<u>66</u>	(Cy ₃ P) ₂ Pd(H)BH ₄	2330s	1980m, 1800m	N 73
<u>67</u>	(Pr ⁱ ₃ P) ₂ Pd(H)BH ₄	2363s, 2260sh	1833	N 73
<u>68</u>	[(Me ₃ SiCH ₂) ₃ P] ₂ (CO)RhBH ₄	2385s, 2370s	*	N 118

Verb. Nr.	Verbindung	∇ BH _{term}	∇ BH _{br}	Prob. art**	Lit.
<u>69</u>	$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhBH}_4$	2452 ,2416		N	62
<u>70</u>	$(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhBH}_4$	2460 ,2402		N	62
<u>71</u>	$(\text{Cy}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrBH}_4$	2485 ,2425		N	62
<u>72</u>	$(\text{Bu}_3^t\text{P})_2\text{Ir}(\text{H})_2\text{BH}_4$	2460 ,2367	2142m,1330s	N	119
<u>73</u>	$(\text{Bu}_2^t\text{MeP})_2\text{Ir}(\text{H})_2\text{BH}_4$	2458s,2425s,2347m	2150m,1308m	N	119
<u>74</u>	$(\text{pMeC}_6\text{H}_4\text{Bu}_2^t\text{P})_2\text{Ir}(\text{H})_2\text{BH}_4$	2547s,2520s,2330w	2178m,1336s	N	119
<u>75</u>	$\text{R}_4\text{NZr}(\text{BH}_4)_5$	2460 ,2405	2220 ,2080	*	120
<u>76</u>	$\text{R}_4\text{NHf}(\text{BH}_4)_5$	2460 ,2415	2225 ,2090	*	120
<u>77</u>	$\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$	2430vs,2380s,2360s	2200w,2105s,2030vw	Et_2O	79
<u>78</u>	$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$	2572	2190 ,2126	KBr	120
<u>79</u>	$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$	2581	2195 ,2135	KBr	120
<u>80</u>	$[\text{EtOTi}(\text{BH}_4)_2]_2$	2555s ,2430w	2188m,2185,2101	F	16
<u>81</u>	$[\text{Bu}^t\text{OTi}(\text{BH}_4)_2]_2$	2538s ,2430w	2190sh,2165s,2030sh	N	16
<u>82</u>	$[\text{ClTi}(\text{BH}_4)_2]_2$	2578s ,2476w	2183,2143,2111,2100, 2060,2040	N	12
<u>83</u>	$[\text{JT}i(\text{BH}_4)_2]_2$	2559 ,2476w	2152s,2115s,2097s 2062,2020m	N	12
<u>84</u>	$[(\text{Bu}^t\text{O})_2\text{TiBH}_4]_2$	2515s	2165s,2125s	N	14

* keine Angaben

** siehe S. 51

** N=Nujolsuspension, KBr=KBr-Pressling, F=Film, alle anderen
Angaben: Lösungsmittel

Hier liegen die terminalen Streckschwingungen von 49 um 4 bzw. 18 cm^{-1} kurzweiliger als in 46. Dagegen ist die BH-Brückenschwingung von 49 um 300 cm^{-1} im Vergleich mit 46 langweilig verschoben. Bei der Verbindungsreihe $M(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{ THF}$ mit $M = \text{Cr}$ 56 und Zn 57 liegen beim Zink alle Banden bei höherer Wellenzahl.

ad 2. Eine größere Anzahl elementhomologer Boranate erlaubt einen fundierteren Vergleich für Trends innerhalb einer Gruppe. Bei den $\text{Cp}_2\text{M}(\text{BH}_4)_2$ ($M = \text{Zr}$ 47, Hf 48) findet man fast identische Werte. Für die dreifach hydridverbrückten $M(\text{BH}_4)_4$ ($M = \text{Zr}$ 78, Hf 79) liegen die Banden bei $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ stets bei höheren Wellenzahlen. Analoges gilt für Boranatometallate $M(\text{BH}_4)_5^-$ 75 und 76.

Hingegen beobachtet man bei Boranaten der V. Nebengruppe beim Übergang vom Cp_2VBH_4 49 zu Cp_2NbBH_4 50 für die terminalen Streckschwingungen ebenfalls eine Erhöhung, für die Brückenschwingungen dagegen eine Verkleinerung der Wellenzahlen. Die entsprechenden Banden der Komplexe $\text{Cp}_2\text{M}(\text{O})(\text{BH}_4)_2$ (53, 54) liegen beim schwereren Wolfram bei größeren Wellenzahlen als beim Molybdän. Auch die Phosphincarbonylkomplexe von Rh und Ir 70 und 71 schließen sich diesem Trend an. Dabei sind allerdings keine $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ angegeben. Die Ni und Pd -Verbindungen 64-67 ordnen sich allerdings weniger gut ein. Jedoch scheint eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen beim Übergang zum schwereren Element zumindestens für die terminalen Streckschwingungen die Regel zu sein.

ad 3. Offensichtlich sprechen die terminalen BH-Streckschwingungen komplexer Boranate auf einen Wechsel der Liganden nicht

besonders empfindlich an. Vor allem die Phosphinkomplexpaare 69/70, 64/65, 65/67 und 72/73 belegen das.

Auch stärkere Eingriffe in die Umgebung des Metalls wie etwa der Übergang von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{BH}_4$ 52 zum $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ 47 ändern die Lage der terminalen Streckschwingungen kaum. Allerdings sind die $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ nicht mehr miteinander vergleichbar. Auch der Austausch von Alkylgruppen an den Titanverbindungen 80 und 81 wirkt sich nicht besonders aus. Erst durch Ersetzen von OR durch Cl werden die $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ um 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschoben.

Die wichtigste Ausnahme ist der Iridiumkomplex 74, der gegenüber ähnlichen Verbindungen 72 und 73 eine signifikante Erhöhung der terminalen Schwingungen (90 cm^{-1}) bei gleichbleibender Brückenschwingungsfrequenz aufweist.

ad 4. Ein Wechsel der Oxidationsstufe am Metall mit zusätzlichen Änderungen in der Umgebung des Zentralatoms verknüpft. Die wenigen durch Spektren belegten Beispiele lassen auf eine Erhöhung der Wellenzahlen terminaler Streckschwingungen bei Erniedrigen der Oxidationsstufe schließen. Als Beleg diene der Übergang vom Ir(III) zu Ir(I) in den Verbindungen 72 und 71 und von W(VI) zum W(0) in 54 und 58. Nahezu gleich bleibt $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ bei den Verbindungen 50 und 51 für Nb(III) bzw. (IV). Allerdings sind die Daten von 51 ungenau⁵⁷.

ad 5. Unterschiedlich gebundene Boranatgruppen differieren nicht nur, wie schon auf S.22 erklärt, hinsichtlich ihrer Bandenzahl, sondern auch der Bandenlagen. Dabei lassen sich für Boranate mit Dreifachbrücken (78-84) besonders enge Bereiche abgrenzen:

$\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ liegt zwischen 2580 und 2540 cm^{-1} , die beiden $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ -Brück-

kenschwingungen zwischen 2150 und 2190 sowie um 2100 cm^{-1} . Die restlichen in Tab.11 angegebenen Übergangsmetallboranate enthalten Boranatgruppen, die über 2 Wasserstoffbrücken an das Metallzentrum koordinieren. In diesen übersteigt $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ 2480 cm^{-1} nicht. Die bei niedrigeren Wellenzahlen auftretende asymmetrische $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ liegt meist über 2330 cm^{-1} (Ausnahmen 53, 54 und 67). Die Brückenschwingungen überstreichen einen beträchtlichen Bereich. Obere Grenze ist 2240 cm^{-1} , die untere scheint bis 1300 cm^{-1} zu gehen (z.B. 73). Einzähnige Boranate weisen $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ bei 2300 cm^{-1} und $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ um 2000 cm^{-1} auf.

ad 6. Für ionische Boranate ist eine Bandengruppe bei 2290 cm^{-1} charakteristisch. Der Übergang zu kovalenten, wasserstoffverbrückten Boranaten führt zu einer Aufspaltung dieser Gruppe. Es treten bei höheren bzw. niedrigeren Wellenzahlen die Banden der terminalen oder brückenständigen Wasserstoffe auf. Allgemein nimmt man an, daß mit der Zunahme des kovalenten Charakters eine Abnahme der thermischen Stabilität, eine Zunahme der Reaktivität und im IR-Spektrum ein stärkeres Auseinanderwandern der beiden Bandengruppen einhergeht¹¹⁵. Das erklärt in unserem Fall zwar die Stabilität etwa von 62 oder 64, die demnach auch relativ ionisch sein sollten. Andererseits könnte man dann etwa von $\text{Cr}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$ 56 eine ähnliche, von der analogen Zinkverbindung 57 jedoch eine geringere Stabilität erwarten. Die Verhältnisse liegen aber genau umgekehrt.

ad 7. Eine Aufspaltung von $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ tritt nur bei zwei- und dreifach wasserstoffverbrückten Boranaten auf und beträgt in der Regel etwa 50 cm^{-1} , kann jedoch bis zu 90 cm^{-1} ansteigen (67, 72).

Die Differenzen zwischen $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ und $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ unterliegen beträchtlichen Schwankungen. Bei dreifach verbrückten Boranaten betragen sie durchschnittlich 400 cm^{-1} . Bei Zweifachbrücken ergeben sich in der Regel Werte von $200\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$. Es können jedoch auch Aufspaltungen bis zu 700 cm^{-1} entstehen (49, 50, 62, 72-74).

Die oben festgestellten Zusammenhänge (Punkte 1-4) lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Ein Trend innerhalb einer Reihe läßt sich noch nicht angeben, da zu wenige Daten vorliegen. Wechselt man innerhalb einer Gruppe vom leichteren zum schweren Element, so wird, wie bereits festgestellt, $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Als Erklärung bietet sich der abnehmende Ionencharakter in dieser Richtung an, der verständlich ist, da die schweren Elemente bei gegebener Oxidationsstufe elektronegativer als die leichteren sind. Der geringe Einfluß, den ein Wechsel von Liganden auf ν_{BH} nimmt, zeigt, daß diese zwar das Zentralatom gegen Reduktion schützen aber keine große Wirkung auf die Wasserstoffbindungen in der BH_4 -Gruppe haben. Eine Ausnahme ist allerdings $(\text{pMeC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t\text{P})_2\text{Ir}(\text{H})_2\text{BH}_4$ 74: sein $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ liegt 100 cm^{-1} über denen der entsprechenden Trialkyl-Komplexe 72 und 73. Die Einführung einer Arylgruppe am Phosphor sollte dafür nicht verantwortlich sein, da die Substitution mehrerer Alkyl- gegen Arylgruppen in den Verbindungen 69 und 70 fast ohne Einfluß auf $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ bleibt. Der Übergang von 47 zu 52 zeigt, daß die Substitution einer BH_4 -Gruppe am $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2$ 47 durch H^- die Geometrie der Brücke etwas ändert. Eine Verschiebung von $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ zu kleineren Wellenzahlen deutet auf eine Schwächung der B-H-Brücke zugunsten einer M-H-Brücke hin, was sterisch leicht erklärbar ist. Dagegen kann man die Änderung der $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ in diesem Beispiel vernachlässigen.

Für einen Wechsel in der Oxidationsstufe konnten nur wenige Beispiele angeführt werden. Da hierbei die $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ durch Oxidation am Metall zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden, darf man schließen, daß freie d-Orbitale am Metall eine Schwächung der terminalen BH-Bindung nach sich ziehen. Die BH_4 -Gruppe wird also in verstärktem Maße zum Donor und dabei werden die BH-Bindungen geschwächt. Allerdings fehlt es noch an Werten, um diese Annahme in einem größeren Rahmen zu überprüfen.

Angesichts der ab S.85 festgestellten Trends sollen nun noch die Kupferboranate aus Tab.6, S.23 und die Niob- und Tantalboranate aus Tab.10, S.82 betrachtet werden: Alle Kupferboranate L_2CuBH_4 zeigen einheitlich $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ in den Bereichen $2370-95\text{ cm}^{-1}$ und $2340-60\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ zwischen 1925 und 2010 cm^{-1} . In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen hat ein Ligandenwechsel nur wenig Einfluß auf die ν_{BH} , obwohl die Stabilität der Verbindungen durchaus drastisch geändert wird. Die Cu-Komplexe sind von der Bandenlage her vergleichbar mit den Verbindungen 59 und 60. Lediglich bei den Verbindungen vom Typ $\text{L}\cdot\text{CuBH}_4$ liegt, offensichtlich wegen geänderter Geometrie, $\nu_{\text{BH}_{\text{term}}}$ über 2400 cm^{-1} und $\nu_{\text{BH}_{\text{br}}}$ über 2100 cm^{-1} . Dafür dürfte auch ein verstärkt kovalenter Charakter verantwortlich sein.

Der Übergang vom leichteren Cu zum schwereren Ag in den Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MBH}_4$ 1 und 7 führt zu einer Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen, was im Widerspruch zu den bereits aufgeführten Beispielen etwa beim Zr und Hf steht.

Für die meisten nicht isolierbaren Boranate der Elemente Niob und Tantal aus den Versuchen 66 bis 77 lassen sich durch IR-Vergleiche Angaben über den Bindungstyp machen.

Aus der Zahl der BH-Schwingungen bei den in Tab.10 aufgeführten Verbindungen folgt die Zweifachbrücke. Der Übergang von Nb zum Ta (Versuche 71 und 76) bringt nur eine minimale Erhöhung von $\nu_{\text{BH term}}$; dies steht nicht im Widerspruch zu den Beobachtungen bei 47 und 48. Der Wechsel von OR-Gruppen (Versuche 67 und 76) wirkt sich, wie auch bei den Ti-Verbindungen 80 und 81 kaum auf die BH-Valenzschwingungen aus. Erhöhung der Zahl der BH_4 -Gruppen am Metall, wie sie in Vers.75 wahrscheinlich ist, führt zur Erhöhung der Wellenzahlen der terminalen BH-Streckschwingungen, was ebenfalls im Einklang mit Beispielen am Titan ist (Übergang von 84 auf 80). Mit Ausnahme des Produktes aus Vers.75 sind die Spektren aus Tab.10 vergleichbar mit jenen von 55 und 57 oder 12 und 13.

Quantitative Vergleiche mit Boranaten ließen sich freilich nur über eine Normalkoordinatenanalyse durchführen. Dazu verfügt man bei den meisten aufgeführten Verbindungen nicht über genügend Daten. Auch von der jeweiligen Bandenform wären sicher wichtige Aussagen zu erwarten. Hier fehlt es an Originalspektren bzw. Abbildungen, was auch einen Vergleich von $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenaufspaltungen erschwert. Unter diesen Aspekten ist das Aufspaltungsschema der BH-Streckschwingungen nach wie vor die aussagekräftigste Information aus den IR-Spektren.

3 Experimenteller Teil

=====

3.1 Allgemeine Angaben zu den Experimenten

3.1.1 Versuchsbedingungen

Wegen der hohen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden alle Reaktionen entweder im Vakuum oder unter trockenem, reinem Stickstoff oder Argon durchgeführt. Alle Apparaturen wurden vor der Durchführung der Versuche ausgeheizt. Gasförmige Stoffe bewahrte man in Vorratskolben der Vakuum-Apparatur auf, sie wurden nach volumetrischer Bestimmung direkt in den Reaktionsraum kondensiert.

Die nach den gängigen Methoden mit K, LiAlH_4 , Na/Pb, CaH_2 oder KOH getrockneten Lösungsmittel standen unter Stickstoff zur Verfügung. Photochemisch angeregte Reaktionen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner der Firma Hanau durchgeführt.

Die C, H und N-Analysen fertigte das Mikroanalytische Labor des Instituts. Vor allem bei den empfindlichen Verbindungen traten aus experimentellen Unzulänglichkeiten (beim Einwiegen) stärkere Abweichungen von der Theorie auf. Der Borgehalt der Verbindungen wurde nach der Hydrolyse alkalimetrisch als Mannitoborsäure, Cl^- argentometrisch mit einem Hillerkus-Titrigraph oder nach Mohr bestimmt. Cu ließ sich jodometrisch oder komplexometrisch, Li flammenphotometrisch erfassen. H_2 und CO wurden nach Hydrolyse mit MeOH/HCl bzw. Behandlung mit $\text{PyHBr} \cdot \text{Br}_2^{112}$ gasvolumetrisch mit der Töplerpumpe ermittelt. Mit dieser Meßmethode wurden auch die bei den Reaktionen entstandenen H_2 -Mengen bestimmt.

3.1.2 Spektren

^1H -NMR-Spektren registrierte ein A-60- bzw. EM-360-Gerät (Varian). Soweit nicht anders vermerkt, diente TMS als interner Standard. ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem HA-100-Gerät derselben Firma aufgenommen mit Et_2OBF_3 bzw. 85% H_3PO_4 als externem Standard. Die Auswertung erfolgte nach der Seitenbandtechnik. Für die ^{31}P -NMR-Spektren einiger extrem schwerlöslichen Verbindungen wurde ein PFT-NMR-Gerät der Firma Bruker an der TU München eingesetzt. Verschiebungen zu tieferem Feld gegenüber dem Standard erhalten ein positives Vorzeichen. Soweit kein besonderes Lösungsmittel vermerkt ist, wurde in Reaktionslösung gemessen.

IR-Spektren wurden mit einem 325-IR-Spektrometer von Perkin-Elmer als Nujolsuspension bzw. als Kapillarfilm bei Ölen registriert. Abweichende Probenaufbereitung wird gesondert angegeben. Die Aufnahme von Massenspektren diente ein Atlas CH-7-Gerät mit Papierschreiber. Die meist sehr schwerflüchtigen Verbindungen wurden dabei in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle geschoben. Berechnungen von theoretischen Isotopenmuster und Superpositionen wurden an einem P 6060-Rechner von Olivetti durchgeführt. Gaschromatographische Analysen ermöglichte das Gerät GC4 von Beckman. Als Trägergas diente Helium. Die Peaks wurden von einem Honeywell-Schreiber aufgenommen.

3.1.3 Ausgangsverbindungen

Gekaufte Verbindungen, soweit sie nicht in der Chemikalienausgabe des Instituts erhältlich waren (Hersteller in Klammern):

HNMe_2 (BASF); BCl_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); LiAlH_4 , LiBu^n

(Metallgesellschaft); LiBH_4 , KBH_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Merck); $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{OPr}^i)_3$, $\text{P}(\text{OPh})_3$ (Ega-Chemie); Penten-2, WCl_6 , $\text{W}(\text{CO})_6$, NbCl_5 (Fluka); TaCl_5 (Schuchardt); PPh_3 (Knappsack); PPh_2Cl , PPnCl_2 (Baker).

Im Arbeitskreis standen zur Verfügung: SnMe_4 , Me_2BBr , $\text{BHCl}_2 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot \text{OEt}_2$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BClN}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BCl}$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BBr}$.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ¹⁰⁹; PCy_3 , $\text{P}(\text{OBu}^t)_3$, $\text{PPh}(\text{OPh})_2$, $\text{PPh}_2(\text{OPh})$,

$\text{P}(\text{NMe}_2)_2\text{Me}$, $\text{P}(\text{NMe}_2)\text{Me}_2$, PPh_2Me , PPhMe_2 ¹¹¹;

$\text{WCl}_4(\text{PPh}_3)_2$, $\text{WCl}_4(\text{PCy}_3)_2$ ¹⁰³; $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$, $\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)⁷⁴; $\text{W}(\text{OPh})_6$, $\text{W}(\text{OPh})_4\text{Cl}_2$ ¹⁰⁴; $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$, $\text{W}(\text{OMe})_6$,

$\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$ ⁵³; $\text{W}_2(\text{OBu}^t)_6$ ⁵²; $\text{NR}_4\text{W}(\text{CO})_5\text{X}$ ¹¹³; $(\text{CO})_3\text{CpWH}$, $(\text{CO})_3\text{CpWCl}$ ⁹³;

$\text{CO}(\text{PPh}_3)_2\text{CpWCl}$ ¹⁰⁵; Cp_2WH_2 ⁹⁷; $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ ⁸⁶; $(\text{CO})_3\text{CpWSnMe}_3$ ⁷⁶;

$\text{Nb}(\text{OR})_5$, $\text{Ta}(\text{OR})_5$, $(\text{RO})_3\text{TaCl}_2$ ¹¹⁰; Bu_4NBH_4 ⁵⁰; B_2H_6 , $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ¹¹⁴.

3.2 Beschreibung der Versuche

3.2.1 Darstellung komplexer Kupferboranate

3.2.1.1 Bis(-phosphin)-kupfer(I)-chloride, Phosphin-kupfer(I)-chloride und Silberanaloga

Allgemeine Darstellungsvorschrift für L_2CuCl , $LCuCl$ und L_2AgCl . Zur Suspension von frisch bereitetem $CuCl$ (bzw. $AgCl$) in Benzol oder Diäthyläther (etwa 1 ml je mmol $CuCl$) wird der Ligand, soweit erforderlich im gleichen Solvens gelöst, unter Rühren in 10 Minuten zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch von Raumtemperatur auf etwa $40^{\circ}C$ und das Halogenid geht ganz oder weitgehend in Lösung. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt das Produkt teilweise, beim weiteren Abkühlen oder bei Pentanzugabe praktisch vollständig aus. Nach dem Abfritten und Trocknen wird aus Toluol umkristallisiert. Die Komplexe fallen in hoher Ausbeute in meist farblosen Kristallen an. (Lediglich im Fall des PPh_3 $P(OBu^t)_3$ und PCy_3 wird die Reaktionslösung unter Rückfluß gekocht). Von den dargestellten Verbindungen sind in Tab. E1 Ansätze, Ausbeuten und Schmelzpunkte aufgezeichnet. In Tab. E2 sind die Analysenergebnisse und die Molmassen sowie in Tab. E3 die NMR-Daten festgehalten. Der Vollständigkeit halber wurden bereits bekannte Verbindungen, von denen aber z.T. die Meßwerte fehlten (^{31}P , 1H) oder die auf andere Weise dargestellt wurden, ebenfalls aufgeführt.

Tabelle E1 Angaben zur Synthese der Verbindungen 21-41

Verb.Nr.	Verbindung	MCI [g] (mmol)	L [g] (mmol)	LM	Rks. Zeit	Ausb.%	Fp [°C]
21	(Ph ₂ P) ₂ CuCl ⁴⁰	0.99(10)	5.25(20)	Bz	40h	98	200-220 Zers.
22	[(MeO) ₃ P] ₂ CuCl ⁴¹	0.99(10)	2.50(20)	Bz	20m	89	51-52
23	[(Pr ⁱ O) ₃ P] ₂ CuCl ⁴¹	2.97(30)	12.50(60)	Bz	20m	94	69-70
24	[(PhO) ₃ P] ₂ CuCl ⁴¹	1.98(20)	12.41(40)	Bz	30m	93	98-99
25	[(Bu ^t O) ₃ P] ₂ CuCl	1.98(20)	10.01(40)	Bz	4h	81	119-120
26	[Ph(PhO) ₂ P] ₂ CuCl	4.96(50)	29.43(100)	Bz	30m	41	219-221
27	[Ph ₂ (OPh)P] ₂ CuCl ⁴³	1.79(18)	1.00(3.54)	Bz	30m	42	140-141
28	[(Me ₂ N) ₃ P] ₂ CuCl	0.50(5)	1.63(10)	Bz	20m	86	65
29	[(Me ₂ N) ₃ P] ₂ CuCl	3.96(40)	6.53(40)	Bz	20m	62	130
30	[(Et ₂ N) ₃ P] ₂ CuCl	0.99(10)	4.94(20)	Bz	30m	53	58
31	[(Et ₂ N) ₃ P] ₂ CuCl	0.99(10)	2.47(10)	Et ₂ O	30m	51	102
32	(P _i P ₃)CuCl	2.40(24)	6.79(24)	Et ₂ O	40m	52	167
33	[Ph(Me ₂ N) ₂ P] ₂ CuCl	1.98(20)	7.85(40)	Bz	30m	81	110
34	[Ph ₂ (Me ₂ N)P] ₂ CuCl	0.99(10)	4.58(20)	Bz	1h	32	122
35	(Ph ₂ MeP) ₂ CuCl	0.99(10)	4.00(20)	Bz	1h	67	158
36	(PhMe ₂ P) ₂ CuCl	0.99(10)	2.76(20)	Bz	1h	33	112
37	(Cy ₃ P)CuCl ⁴²	0.99(10)	5.59(20)	Bz	3h	89	226
38	[(MeO) ₃ P] ₂ CuCl	0.10(1)	0.13(0.1)	Bz	20m	NMR	Versuch
39	(Ph ₂ MeP) ₂ AgCl	1.43(10)	4.00(20)	Bz	1h	82.7	118
40	(PhMe ₂ P) ₂ AgCl	1.43(10)	2.76(20)	Bz	1h	38.7	100
41	[(Me ₂ N) ₃ P] ₂ AgCl	1.43(10)	3.26(20)	Et ₂ O	30m	45	73

Tabelle E2 Analysendaten und Molmassen der Verbindungen 21-41

Verb.Nr.	C		H		N		Cu		Cl		Molmasse ^{d)} ber gef
	ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef	
<u>21</u>	69.33	69.25	4.86	5.13	-	-	10.21	10.07	4.86	5.13	624.55 e)
<u>22</u>	20.64	20.88	5.20	5.06	-	-	18.25	18.15	5.20	5.06	348.15 499
<u>23</u>	41.87	41.41	8.10	8.14	-	-	12.29	12.41	6.89	6.94	516.47 a)
<u>24</u>	59.80	58.59	4.19	3.77	-	-	8.76	8.70	4.92	5.01	720.57 a)
<u>25</u>	41.34	41.10	7.75	7.82	-	-	18.10	17.86	10.12	9.98	350.31 b)
<u>26</u>	62.79	61.71	4.39	4.21	-	-	9.23	9.40	5.15	5.34	688.55 c)
<u>27</u>	65.84	64.86	4.61	4.68	-	-	9.55	9.51	5.42	5.29	656.55 c)
<u>29</u>	27.20	27.94	6.91	7.44	15.94	15.82	24.22	24.01	13.53	13.39	426.45 c)
<u>30</u>	48.50	48.02	10.20	10.53	14.15	13.73	10.70	10.55	5.97	5.93	593.72 519
<u>31</u>	41.60	41.67	8.74	8.84	12.14	14.28	18.35	17.92	10.23	10.15	346.36 612
<u>32</u>	47.10	46.87	7.92	8.15	11.00	10.64	16.69	15.45	9.28	9.62	382.39 696
<u>33</u>	48.90	47.90	6.98	6.73	11.40	10.56	12.92	12.65	e)	e)	491.46 525
<u>34</u>	60.30	62.31	5.78	6.22	5.03	5.12	e)	e)	e)	e)	557.52 373
<u>35</u>	62.40	56.64	5.25	5.30	-	-	12.73	12.17	e)	e)	499.44 750
<u>36</u>	51.20	48.23	5.90	4.42	-	-	16.95	16.57	e)	e)	375.29 443
<u>37</u>	56.98	57.93	8.77	8.78	-	-	9.53	9.39	5.31	5.18	389.45 b) 42
<u>39</u>	57.50	59.83	4.82	5.17	-	-	e)	e)	e)	e)	543.77 451
<u>40</u>	45.80	44.16	5.28	5.50	-	-	e)	e)	e)	e)	419.63 507
<u>41</u>	30.65	30.19	7.72	7.65	17.40	17.09	e)	e)	e)	e)	461.74 507

Bemerkungen a) dimer⁴¹;

b) zu schwerlöslich zur Molekulargewichtsbestimmung

c) nicht bestimmt

d) soweit keine andere Bemerkung kryoskopisch in Benzol

e) dimer im Festkörper, dissoziiert in Lösung⁴⁰

Tabelle E5 ^{31}P - und ^1H -chemische Verschiebungen und Kopplungs-
konstanten der Verbindungen 21-41

Verb.Nr.	Lösungsmittel	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$^n\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H})[\text{Hz}]^{\text{c)}$
<u>21</u>	CHCl_3	0	7.17, 7.11	-
<u>22</u>	C_6H_6	124.3	3.70	11
<u>23</u>	C_6H_6	119.2	1.31 Dubl. 5.02 Sept.	$9.7(^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}6.1))$
<u>24</u>	CHCl_3	108.8 ^{a)}	7.10	-
<u>25</u>	C_6D_6	101.2	1.61	-
<u>26</u>	CHCl_3	127.7 ^{a)}	7.05, 7.29	-
<u>27</u>	CHCl_3	93.9 ^{a)}	7.32, 7.21, 6.18	-
<u>28</u>	C_6H_6	106.2	2.57	9.2
<u>29</u>	C_6H_6	106.5	2.57	10.2
<u>30</u>	C_6H_6	107.7	1.50 3.14	$9.2(^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}7.3))$
<u>31</u>	C_6H_6	104.5	1.13 3.40	$10.4(^3\text{J}(^1\text{H}^1\text{H}7.0))$
<u>32</u>	CH_2Cl_2	100.5 ^{a)}	1.52 2.99	-
<u>33</u>	CH_2Cl_2	85.3	2.64 -7.28	10.0
<u>34</u>	CH_2Cl_2	55.3	2.48 7.39	10.0
<u>35</u>	CH_2Cl_2	- ^{b)}	1.58 7.10	4.7
<u>36</u>	CH_2Cl_2	-37.0	1.30 7.10	5.0
<u>37</u>	CHCl_3	- ^{b)}	0.11, 0.25 br	-
<u>38</u>	C_6H_6	121.8	-	-
<u>39</u>	C_6H_6	-16.20	1.34 7.4	3.1
<u>40</u>	C_6H_6	-30.08	1.38 7.4	4.3
<u>41</u>	C_6H_6	84.6	2.56	10.0

a) ^{31}P in C_6H_6

b) ^{31}P aus Gründen der Löslichkeit nicht meßbar

c) $n = 2$ für CH_3 -Protonen von 35, 36 und 39; $n=3$ in allen übrigen gemessenen Kopplungskonstanten

3.2.1.2 Isolierbare Kupferboranate

Darstellungsvorschrift für Verbindungen des Typs L_2CuBH_4 und $LCuBH_4$: (Versuche 1-8)

In einem Schlenkkolben wurden etwa 10 mmol von L_2CuCl bzw. $LCuCl$ in etwa 40 ml Äther, Benzol oder Toluol vorgelegt. Unter Rühren fügte man bei Raumtemperatur oder im Kältebad jeweils 1.05 Äquivalente $LiBH_4$ als Ätherlösung tropfenweise hinzu. Nach dem Zutropfen wurde 1 h gerührt und dann der Niederschlag (meist nur $LiCl$) soweit nötig unter Kühlung, abgefrittet und noch mit 2-5 ml des Äthers gewaschen. Aus dem Filtrat fielen in der Kälte bzw. durch Zugabe von Pentan farblose Kristalle aus, die abgefrittet, nochmals aus Äther bzw. Äther/Pentan umkristallisiert und nach Waschen mit kaltem Äther im Vak. getrocknet wurden. Darstellungsbedingungen, Ausbeute und Schmelzpunkt der bei Raumtemperatur stabilen komplexen Kupferboranate enthält Tabelle E4. In Tab. E5 finden sich die Analysenergebnisse und die experimentell bestimmten Molekulargewichte. Tab. E6 führt die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten auf. Die zugehörigen ^{11}B -Werte listet die Tab.7 (S.25) auf.

Tabelle E4 Angabe zur Synthese komplexer Kupferboranate (Vers.1-8)

Verb.Nr.	Verbindung	L_nCuCl g (mmol)	Lösungs- mittel	Rks.Temp. [°C]	Ausb. %	Fp (Zers) [°C]
<u>1</u>	$(Ph_3P)_2CuBH_4$	a) c) (10)	$EtOH/CHCl_3$	20	86	168
<u>2</u>	$[(Ph_3P)_4Cu_2BH_4]ClO_4$	b) (4.5)	MeOH	20	69	174
<u>8</u>	$(Ph_2MeP)_2CuBH_4$	4.99(10)	Et_2O	0	26	93
<u>9</u>	$[Ph_2(Me_2N)P]_2CuBH_4$	5.58(10)	C_6H_6/Et_2O	20	28	105
<u>10</u>	$[Ph(Me_2N)_2P]_2CuBH_4$	4.91(10)	C_6H_5Me/Et_2O	0	69	135
<u>11</u>	$[(Me_2N)_3P]_2CuBH_4$	3.82(10)	Et_2O	0	56	65
<u>12</u>	$[(Me_2N)_3P]CuBH_4$	5.11(12)	Et_2O	0	21	91
<u>13</u>	Pip_3PCuBH_4	3.82(10)	Et_2O	-30	72	105

a) Abweichend dargestellt nach Cariati¹⁸; b) Abweichend dargestellt nach Cariati³⁰; c) Reaktion mit $LiBH_4$ in Et_2O führt zu unreinem Produkt

Tabelle E5 Analysendaten und Molmassen komplexer Kupferboranate

Verb.Nr.	C		H		N		Cu		B		Molmasse d)	
	ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef
<u>1</u>	71.70	71.28	5.68	5.17	-	-	10.54	10.41	1.79	1.71	603	604 ^{a)}
<u>5</u>	67.00	66.70	4.96	5.08	-	-	9.76	9.85	2.59	2.75	1289	595 ^{b)}
<u>8</u>	65.20	64.97	6.32	6.42	-	-			2.26	2.34	478.82	480
<u>9</u>	62.61	61.22	6.77	6.78	3.35	3.84					536.91	615
<u>10</u>	51.01	50.91	8.13	8.39	11.90	11.91			2.30	2.34	470.85	443
<u>11</u>	35.65	36.09	9.96	9.90	20.75	20.56	15.72	19.54	2.68	2.79	404.79	392
<u>12</u>	29.92	29.13	9.20	9.17	17.39	16.73					241.59	500
<u>13</u>	44.3	47.52	10.52	9.13	12.91	11.08					361.78	660

a) Molmasse nach Cariat¹⁸ c) nicht bestimmt
 b) Molmasse nach Cariat³⁰ d) kryoskopisch in Benzol

Tabelle E6 ³¹P- und ¹H-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten komplexer Kupferboranate

Verb.Nr.	Lösungsmittel	$\delta^{31}\text{P}[\text{ppm}]$	$\delta^1\text{H}[\text{ppm}]$	$\nu_{\text{J}}(\text{}^2\text{P}^1\text{H})[\text{Hz}]^{\text{e)}$
<u>1</u>	CH ₂ Cl ₂	-0.6	7.24	-
<u>5</u>	C ₆ D ₆	-1.7	7.24	-
<u>8</u>	CHCl ₃	-19.5 ^{a)}	1.66	4.2
<u>9</u>	CH ₂ Cl ₂	58.4	2.49	7.26 ^{c)}
<u>10</u>	CH ₂ Cl ₂	88.9	2.61	7.32 ^{d)} nicht aufgelöst
<u>11</u>	C ₆ H ₆	108.5	2.53	9.1
<u>12</u>	C ₆ H ₆		2.44	11.0
<u>13</u>	CH ₂ Cl ₂	105.2 ^{a)}	1.51	2.95

a) ³¹P in C₆H₆ c) Signalverhältnis 1:1.60 e) n=2 für Verb.8 und
 b) nicht vermessen d) Signalverhältnis 2.50:1 3 für alle übrigen

3.2.1.3 Versuche zur Darstellung von Komplexen des Kupfer(I)-boranats mit Phosphiten und Phenylphenoxyphosphinen als Liganden

Versuch 9: Reaktion von $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ mit NaBH_4 in Toluol bei -78°C
6.96 g $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ (20 mmol) in 80 ml Toluol wurden bei -78°C mit 1.14 g NaBH_4 (30 mmol) versetzt. Das heterogene Gemisch wurde bei dieser Temperatur 7 h gerührt. Danach wurde Unlösliches mit einer trockeneisgekühlten Fritte abgetrennt. Ein Teil davon wurde bei RT in Benzol aufgenommen. Das ^{31}P -Spektrum dieser Lösung zeigte ein Singulett bei 124.7 ppm, das ^1H -Spektrum ein Dublett bei 3.7 ppm mit $^3\text{J}(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 11 \text{ Hz}$ (Werte der Ausgangsprodukte s. Tab. E3). Der in Benzol nicht gelöste Anteil des Niederschlags enthielt das überschüssige NaBH_4 (BH 2280cm^{-1}). Vom Filtrat wurden 0.4 ml entnommen, in ein gekühltes NMR-Rohr gefüllt, gekühlt zum NMR-Gerät gebracht, wo rasch ein ^{11}B -Spektrum aufgenommen wurde. Es zeigte sich ein Quintett mit

$$\delta^{11}\text{B} = -26.6 \text{ ppm}, \quad ^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 92 \text{ Hz}$$

Danach wurden dem Filtrat weitere 10 ml entnommen, die rasch in eine gekühlte Töplerfalle gebracht und mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurden. Nach Evakuieren der Falle wurde das Gemisch auf RT erwärmt und etwa 2 h gerührt. Dabei schied sich unter gleichzeitiger Gasentwicklung an der Gefäßwand ein Kupferspiegel ab. Das Volumen des entwickelten Wasserstoffs wurde mittels Töplerpumpe zu 1.01 mmol bestimmt ($t = 21.0^\circ\text{C}$; $V = (488.5 + 177.0 + 0.7) \text{ ml}$; $p = 27.8 \text{ Torr}$).

Nach Abziehen des Toluols wurde der Rückstand mit HNO_3 in Lösung gebracht und daraus Bor als Mannitoborsäure und Kupfer komplexometrisch bestimmt.

Cu : 132.8 mg = 2.09 mmol; B : 21.9 mg = 2.03 mmol

Hieraus folgt das Molverhältnis $\text{H}_2\text{:B:Cu}$ von 1:2.01:2.07; $\text{H:B:Cu} = 1:1.01:1.04$. Das Filtrat wurde jeweils ab etwa -30°C langsam unter Gasentwicklung braun.

Versuch 10: Reaktion von $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ mit LiBH_4 in Benzol bei Raumtemperatur

2.37g $[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ (6.8 mmol) wurden in einer Töplerfalle mit 10 ml Benzol versetzt, und nach Einfrieren mit 0.152g festem, feingepulvertem LiBH_4 versetzt. Nach dem Evakuieren wurde unter Rühren aufgetaut, wobei Braunfärbung, Abscheidung eines Metalls und Gasentwicklung beobachtet wurden. Die Umsetzung erfolgte 20 min bei Raumtemperatur und 40 min bei 40°C . Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der entstandene Wasserstoff ($n = 3.38$ mmol) gemessen. ($t = 21.7^\circ$, $V = (488.5 + 177.0 + 1,2)\text{ml}$; $p = 93.3$ Torr. Der benzollösliche Anteil wurde abgetrennt und eine Probe für die NMR-Spektren entnommen:

^1H : δ_1 3.35 ppm Dubl. $^3\text{J}(^3\text{P}^1\text{H})$ 10.0 Hz $\delta_1 : \delta_2 = 1 : 1$
 δ_2 3.49 ppm Dubl. $^3\text{J}(^3\text{P}^1\text{H})$ 10.4 Hz

^{31}P : δ_1 117.9 ppm Quart. $^1\text{J}(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$ 97.0 Hz
 δ_2 139.1 ppm Sing.

^{11}B : δ -44.95 ppm $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) \approx \text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 96.5$ Hz

Die Werte für die ^1H - und ^{31}P -chemischen Verschiebungen und der Wert für die ^{11}B -chemische Verschiebung lassen sich alle dem Addukt $(\text{MeO})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ zuordnen*. Die beiden Werte von δ_1 gehen auf das Phosphit $\text{P}(\text{OMe})_3$ zurück. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Phosphits bei Raumtemperatur und etwa 1 Torr blieb ein farbloses Öl zurück. Es wurde im Hochvakuum über eine kurze Brücke in eine gekühlte Vorlage destilliert. Auswaage der Vorlage ergab 0.85 g (91% d.Th.). ^{11}B -NMR und ^{31}P -NMR zeigten ausschließlich die bereits aufgeführten Signale des Addukts $(\text{MeO})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$.

* Literaturwerte für $(\text{MeO})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ $\delta^{31}\text{P} + 118.8\text{ppm}$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = 97\text{Hz}$ ⁶⁸
 $\delta^{11}\text{B} - 45.1\text{ppm}$ $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) = ^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 97\text{Hz}$ ³⁹

Im Infrarotspektrum fanden sich BH-Valenzschwingungen bei 2395 und 2260 cm^{-1} .

Analysen: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{B}_1\text{O}_3\text{P}$ (136.92)

Ber.: C 26.20 H 8.90 B 7.87

Gef.: 26.21 8.90 7.85

Der nicht in Benzol lösliche Rückstand konnte mit Wasser noch von LiBH_4 und LiCl befreit werden. Nach Trocknen blieben 0.42 g Cu (durch Rückwaage) zurück (98% d.Th.)

Versuch 11: Reaktion von $[(\text{PhO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ mit LiBH_4

7.21 g $[(\text{PhO})_3\text{P}]_2\text{CuCl}$ (10 mmol) wurden in 80 ml Äther unter Kühlung auf -78°C mit 0.35 g LiBH_4 (15 mmol) versetzt und 30 h gerührt. Beim anschließenden Abfrühen trat Braunfärbung und Gasentwicklung auf. Im Niederschlag wurde neben LiBH_4 und LiCl Kupfer nachgewiesen^{a)}. Das Filtrat enthielt nach Abziehen des Äthers ein farbloses Öl, aus dem sich nach mehreren Tagen Kristalle abschieden. Sie wurden abgefrüht und im Hochvakuum bei 100°C getrocknet. Smp.: $49-51^\circ\text{C}$ (Lit.: 54°C ⁷⁰ bzw. $46-48^\circ\text{C}$ ⁷¹ für $(\text{PhO})_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$)

Analysen: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_1\text{O}_3\text{P}_1$

Ber.: C 66.81 H 5.60 B 3.58

Gef.:^{b)} 62.60 4.75 2.91

NMR: ^{31}P δ 108.2 ppm Sing.^{c)}

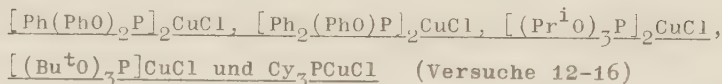
δ 126.2 ppm Quart. unaufgel. $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{11}\text{B}) \approx 70$ Hz

-
- a) LiBH_4 ließ sich durch ein Infrarotspektrum nachweisen, im Äther-unlöslichen Anteil konnte qualitativ noch Li^+ und Cl^- nachgewiesen werden, nach Waschen mit Wasser blieb elementares Cu zurück.
- b) $(\text{Ph}_3\text{O})_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ konnten unzersetzt nicht vollkommen getrennt werden.
- c) Aus ^{31}P -NMR läßt sich ein Signalverhältnis 1:1 abschätzen, Interpretation der übereinanderliegenden ^1H -Signale war nicht möglich.

$\delta^{11}\text{B}$ 43.8 ppm, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) \approx ^1\text{J}(^{11}\text{B}^{31}\text{P}) \approx 83\text{Hz}$

$\delta^1\text{H}$ 7.09 ppm, 7.18 ppm

3.2.1.4 Analoge Versuche mit den Verbindungen



Wie im vorbergehenden Versuch wurden die Verbindungen 26, 27, 23, 25 und 37 mit Natrium- bzw. Lithiumboranat umgesetzt. Nach Durchführung der Umsetzungen wurden die unlöslichen Anteile bei der Reaktionstemperatur abgefrittet und das Filtrat zur Trockene gebracht. Davon wurden IR-Spektren zum Beweis von BH_3 -Addukten registriert. Auf weitere Aufarbeitung wurde verzichtet. Versuchsbedingungen und B-H-Valenzschwingungen sind in Tab. E7 aufgenommen.

Tabelle E7 Angaben zu den Umsetzungen von instabilen komplexen Kupferboranaten (Versuche 12-16)

Verb.Nr.	L_n	M	L_nCuCl		LM	Rks.	Rks.	Zers. ^{a)}	BH
			[g] (mmol)	MBH_4 [g] (mmol)					
<u>18</u>	$[\text{PPh}(\text{OPh})_2]_2$	Li	1.13 (1.72)	0.05 (2.30)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$	2	-20	-20	b)
<u>19</u>	$[\text{PPh}_2(\text{OPh})]_2$	Li	9.21 (13.4)	0.48 (22)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$	2	-20	-20	b)
<u>16</u>	$[\text{P}(\text{OPr}^i)_3]_2$	Na	2.58 (5)	0.23 (6)	Et_2O	8	-78	-50	2390s, 2260w
<u>20</u>	$[\text{P}(\text{OBu}^t)_3]_1$	Li	3.50 (10)	0.24 (11)	Et_2O	10	-78	-78	2390s, 2270w
<u>37</u>	$[\text{PCy}_3]_1$	Li	1.90 (5)	0.13 (6)	Et_2O	10	-78	-78	2360s, 2270w

a) Beginn der Kupferabscheidung aus der Lösung

b) Die Bildung von kupferboranaten L_2CuBH_4 wurde bei den Umsetzungen von 26 und 27 zu 18 und 19 durch ihre ^{11}B -NMR-Daten bestätigt $[\text{PPh}(\text{OPh})_2]_2\text{CuBH}_4$: $\delta^{11}\text{B}$ -29.5 ppm, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ 92 Hz; $[\text{PPh}_2(\text{OPh})]_2\text{CuBH}_4$: -32.0 ppm, $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$ 92 Hz).

3.2.2 Reaktionen von Wolframverbindungen mit Borwasserstoff- verbindungen

3.2.2.1 Umsetzungen mit Wolframverbindungen ohne Komplexliganden Umsetzungen mit Wolframhexachlorid

Allgemeine Versuchsbeschreibung:

In einem Schlenkrohr wird WCl_6 in Gegenwart des betreffenden Lösungsmittels eingefroren und im Ar-Gegenstrom festes MBH_4 bzw. NR_4BH_4 zugegeben. Anschließend evakuiert man das Reaktionsgefäß und taut das Gemisch unter Rühren auf. Dabei entsteht zunächst eine dunkle Suspension, die sich unter Gasentwicklung hellbraun oder ockerfarben verfärbt, um schließlich wieder nachzudunkeln. Je nach Lösungsmittel und Konzentrationsverhältnis hält die Gasentwicklung mehrere Stunden an oder wird nur unmerklich langsamer. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird wieder mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die entwickelte Wasserstoffmenge nach Töpler bestimmt.

Die eingesetzten Boranate und Lösungsmittel, die Konzentrationen der Reaktanden sowie die entwickelten Wasserstoffvolumina enthält die Tab. E8.

Die durch Reduktion entstandenen Produktgemische wurden unterschiedlich aufgearbeitet. Einige wurden insgesamt hydrolysiert, bei anderen die entstandene Diboran-Menge abkondensiert, hydrolysiert und so quantitativ bestimmt. Von parallel durchgeführten Versuchen wurden Proben zur spektroskopischen Untersuchung oder zur Prüfung der katalytischen Aktivität entnommen. Die den Einzelfall betreffende Behandlung findet sich im Anschluß an Tab.E8.

Tab. E8 Angaben zu den Umsetzungen von Wolframhexachlorid mit Boranaten (Versuche 17-23)

Vers. Nr.	WCl ₆ g (mmol)	MBH ₄ g (mmol)	Boranat	Lsgsm.	entw.H ₂ (mmol) ²	(Zeit) h	H ₂ : W
17	0.325 (0.82)	0.057 (1.53)	NaBH ₄	C ₆ H ₅ Cl	(0.41)	5	0.50
18	0.397 (1.00)	0.257 (1.00)	Bu ₄ NBH ₄	C ₆ H ₆	(0.401)	18	0.40
19	0.566 (1.40)	0.152 (2.82)	KBH ₄	THF	(1.40)	3	1.00
20	1.748 (4.40)	0.152 (6.95)	LiBH ₄	Et ₂ O	(5.10)	4	1.16
21	1.497 (3.78)	0.489 (9.06)	KBH ₄	C ₆ H ₅ Cl	(4.64)	24	1.23
22	0.397 (1.00)	0.416 (4.80)	Et ₄ NBH ₄	Diglyme	(1.516)	4	1.5
23	0.339 (0.86)	0.164 (7.56)	LiBH ₄	Et ₂ O	(3.43)	15	3.99

Weitere Behandlung

zu Versuch 17

Nach Abziehen der flüchtigen Anteile wurde eine kleine Probe zur Aufnahme eines IR-Spektrums entnommen. Sie zeigte eine Bande bei 2280 cm⁻¹. Die Hydrolyse des gesamten Ansatzes ergab 4.01 mmol H₂. (Bei einem Verbrauch von 0.82 mmol NaBH₄ unter Entstehung von Diboran ergaben die restlichen 0.71 mmol NaBH₄ bei der Hydrolyse 2.82 mmol H₂, entstandenes Diboran, soweit es zu NaB₂H₇ addiert, ergab 2.46 mmol. Es wurde also etwa die Hälfte des entwickelten Diborans freigesetzt.)

zu Versuch 19

Das IR-Spektrum des dunklen festen Rückstands zeigte außer Banden bei 2270 und 1110 cm⁻¹ keine B-H-Streck- und Deformationsschwingungen.

zu Versuch 20

Die flüchtigen Anteile wurden abkondensiert und das darin enthaltene Diboran hydrolysiert: 13.43 mmol H₂ = 4.48 mmol BH₃. (Hier gingen offensichtlich etwa 12% des Diborans durch Ätherspaltung oder andere Nebenreaktionen verloren.)

zu Versuch 23

Von einer Probe der Reaktionslösung wurde ein kompensiertes IR-Spektrum angefertigt. Bei großer Dehnung waren sehr schwache Banden bei 2500, 2450, 2400, 2250 und 1850 cm^{-1} zu erkennen, die sich nicht zuordnen ließen. Im ^{11}B -Spektrum der Suspension wurde ein Triplett bei 5.95 ppm [$^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}): 130 \text{ Hz}$] neben einem schwachen Singulett bei 19 ppm gefunden. Das Triplett läßt sich dabei $\text{Et}_2\text{O}-\text{BH}_2\text{Cl}$ und das Singulett dem Ätherspaltprodukt $\text{B}(\text{OR})_3$ zuordnen.

Die Produkte der anderen Umsetzungen wurden auf ihre katalytische Aktivität getestet (s.S.67 f.)

Versuch 24: Reaktion von Wolframhexachlorid mit Diboran in THF

1.931 g WCl_6 (4.87 mmol) wurden in 30 ml THF eingefroren und 8.0 ml einer 3.3 m $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung (26.4 mmol BH) aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert und das Gemisch unter Rühren aufgetaut. Nach 5 h wurde die braune Suspension wieder mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die entwickelte Wasserstoffmenge gemessen. Sie betrug 0.36 mmol.

Versuch 25: Tieftemperaturumsetzung von WCl_6 mit KBH_4 in THF

83 mg WCl_6 (0,2 mmol) und 15 mg KBH_4 (0,3 mmol) wurden in 0,4 ml THF in einem NMR-Röhrchen eingefroren und nach Auftauen auf etwa -78°C durch Schütteln gemischt. Dann wurden ^{11}B -NMR-Spektren bei -50° , -30° und -10°C aufgenommen. Es wurden die folgenden, in der Regel sehr breiten Signale beobachtet (Halbwertsbreiten bis 700 Hz):

-50°	+7.5 ppm	-36 ppm
-30°	+7 ppm	-36 ppm
-10°	+9 ppm	-26 ppm

Oberhalb von -10°C trat rasch Zersetzung ein, und es ließen sich dann keine Signale mehr registrieren.

Umsetzungen mit Phenoxiden, Alkoxiden und Amiden des Wolframs

Versuch 26 Umsetzung mit Wolframhexaphenoxid mit Diboran in THF
NMR-Versuche zur Reaktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in verschiedenen Verhältnissen: Es wurde jeweils $\text{W}(\text{OPh})_6$ in THF gelöst in einem NMR-Rohr vorgegeben. Darauf wurde unter Kühlung im CO_2 -Kältebad die entsprechende Menge $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ kondensiert. Danach wurde sofort ein ^{11}B -NMR-Spektrum gemessen. Die Ansätze und die gefundenen Signale sind in Tab. E9 aufgeführt.

Tab. E9 Beobachtete ^{11}B -NMR-Signale bei der Umsetzung von $\text{W}(\text{OPh})_6$ mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (2.5 m)

$\text{W}(\text{OPh})_6$		$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$		Verhältnis W : B	$\delta^{11}\text{B}$
mg	mmol	ml	mmol		
220	0.30	0.30	0.75	1 : 2.5	17.8ppm
184	0.25	0.60	1.50	1 : 6	17ppm, Sing. 23ppm Dubl.: $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$:160Hz
111	0.15	0.60	1.50	1 : 10	17.9ppm, Sing. 22.3ppm Dubl. $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H})$: 150Hz, -0.8ppm schlecht aufgel. Quartett

Versuch 27 Reaktion von $\text{W}(\text{OPh})_6$ mit Diboran im Bombenrohr

Auf 0.74 g $\text{W}(\text{OPh})_6$ (1 mmol) wurden in einem Bombenrohr 0.66 mmol Diboran kondensiert. Nach dem Abschmelzen blieb das Rohr zunächst unter Lichtausschluß einen Tag bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Da keine sichtbare Veränderung eintrat, wurde es zwei Tage auf etwa 90°C erwärmt. Danach zeigte sich im Rohr ein schwarzer Be-
lag, deutlich verschieden von der tiefdunkelroten Ausgangsverbindung. Nach dem Öffnen des Rohres und Abpumpen von 1.8 mmol H_2^* ließ sich mit Benzol ein farbloses zähes Öl (0.58g) extrahieren, das im ^{11}B -

* Da vom Bombenrohr zur Hochvakuumapparatur nur eine Schlauchverbindung möglich war, ist der Wert nicht besonders zuverlässig.

NMR-Spektrum ein Singulett bei 16.8 ppm $[\text{B}(\text{OPh})_3]$, im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 eine breite Signalgruppe bei 7.1 ppm ergab. Nach Pentanbehandlung einer Toluollösung gelang es neben dem Öl einige farblose Kristalle, die bei 96-97°C schmelzen, zu isolieren [Fp. $\text{W}(\text{OPh})_6$ 98°C]. Der Rückstand im Bombenrohr (0.10g) war in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Er zeigte im IR-Spektrum keine Schwingungen im Bereich der B-H-Streck- und Deformationsschwingungen. Die qualitative Analyse ergab kein Bor.

Versuch 28 Umsetzung von Wolfram-hexakis(dimethylamid) mit
Diboran

0.31 g $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ (0.69 mmol) wurden in 40 ml THF gelöst. Nach Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurden 4,14 mmol Diboran aufkondensiert und auf -78°C erwärmt. Das Diboran wurde dabei von der Reaktionslösung aufgenommen, jedoch war auch nach 4 h weder eine Gasentwicklung noch eine Verfärbung zu beobachten. Deshalb wurde langsam erwärmt. Bei einer Badtemperatur von etwa -60°C setzte Gasentwicklung und Dunkelfärbung der Lösung ein. Daraufhin wurde nochmals auf -80°C gekühlt. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung war ein unaufgelöstes Quartett bei -0.6 ppm ($\text{H}_3\text{B} \cdot \text{THF}$) zu sehen. Angedeutet war außerdem die Schulter eines Seitenbandes zu einem Signal bei 30 ppm. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen Benzol wurde im ^1H -NMR ein scharfes Singulett bei 3,49 ppm und ein kleines, breites bei 2,60 ppm registriert [für $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ bzw. $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$]. Die flüchtigen Anteile wurden danach abkondensiert und ein IR-Spektrum des dunklen Rückstands (0.22g) aufgenommen. Es zeigt (in cm^{-1}) Banden bei 1451(s), 1401(s), 1384(s), 1215(s), 1131(s), 1121(s), 1030(s), 943(vs),

809(m), 720(w), 545(s), 418(m), 369(s), 318(m). Sie stimmen alle mit denen des $W_2(NMe_2)_6$ überein.

Versuch 29 Umsetzung von Wolframhexamethoxid mit Diboran

Mit 0.19 g $W(OMe)_6$ (0.5 mmol) und 3.0 mmol Diboran wurde wie in Versuch 28 verfahren, Auch hier wurde erst ab $-60^\circ C$ Schwarzfärbung und Gasentwicklung beobachtet. Im Protonenspektrum war ein Singulett bei 4.50 ppm vom restlichen $W(OMe)_6$ zu sehen. Wegen der geringen Menge und der Unlöslichkeit des schwarzen Rückstands wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Versuch 30 Umsetzung von Dichloro-tetraphenoxo-wolfram(VI) mit Lithiumboranat in Gegenwart von Triphenylphosphin

0.60 g $W(OPh)_4Cl_2$ (0.96 mmol) und 0.52 g PPh_3 (1.98 mmol) wurden in 20 ml Diäthyläther gelöst und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Dazu wurden unter Rühren 4 ml einer 0.80 m ätherischen $LiBH_4$ -Lösung (70mg $LiBH_4 = 3.21$ mmol) getropft. Eine Reaktion setzte erst bei $-40^\circ C$ unter Gasentwicklung und Farbaufhellung ein. Das Gemisch erschien kurzfristig orangefarben, wurde aber trotz Abkühlung auf $-50^\circ C$ so- gleich braun. Nach Einfrieren wurde die entwickelte Wasserstoff- menge zu 0.83 mmol bestimmt. Das ^{11}B -Spektrum der Reaktionslösung zeigte schlecht aufgelöste Signale bei -2.8 ppm (Singulett) und -38 ppm (Quintett) für $B(OPh)_4^-$ bzw. $LiBH_4$. Die Reaktionslösung wurde auf 12 ml eingeeengt und der braune Niederschlag abgefrittet. Im Filtrat ließen sich noch etwa 10 mg $LiBH_4$, nachgewiesen durch das IR-Spektrum, finden. Der Niederschlag (400mg) enthielt quali- tativ noch W, B, Cl und Li. Im Bereich der B-H-Valenzschwingungen waren nur noch Banden bei 2380 vs und 2250 w für Ph_3PBH_3 zu be- obachten, das dann auch mit Toluol extrahiert werden konnte und bei $184^\circ C$ schmolz (Lit. $186^\circ C$). Da es keine Hinweise auf die Entstehung

eines komplexen Boranates gab, wurde der schlecht trennbare Rückstand nicht weiter untersucht.

Versuch 31 Umsetzung von Di- μ -chloro-dichloro-hexaäthoxy-diwolfram (V) mit Caesiumoctahydridotriborat

0.12 g $W_2Cl_4(OEt)_6$ (0.16 mmol) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran auf $-60^\circ C$ gekühlt. Dazu wurden 0.034 g CsB_3H_8 (0.32 mmol) gegeben und langsam erwärmt. Ab etwa $-40^\circ C$ trat wieder Gasentwicklung und Schwarzfärbung auf. Daraufhin wurde wieder auf $-60^\circ C$ gekühlt und eine Probe zum ^{11}B -Spektrum entnommen. Es zeigte sich lediglich ein breites Signal bei -29.5 ppm (CsB_3H_8).

Umsetzungen mit Hexaalkoxo- und Hexaamido-di-wolfram(III)

Versuch 32 Umsetzungen von Hexa(tertiär-butoxo)diwolfram(III) mit Diboran

a) Reaktion in Toluol

Auf 0.47 g $W_2(OBu^t)_6$ (0.58 mmol) in 6 ml Toluol wurden 0.58 mmol B_2H_6 aufkondensiert und 3 h im Trockeneis-Isopropanolbad gerührt. Danach hatte sich zum Teil ein schwarzer Niederschlag gebildet, die Reaktionslösung enthielt aber noch einen großen Anteil des roten Ausgangsproduktes. Nach dem Einfrieren in flüssigem Stickstoff konnten 0.11 mmol Wasserstoff abgepumpt werden.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ein Dublett bei $+26.6$ ppm mit $J(^{11}B^1H):159$ Hz, das $HB(Bu^t)_2$ zugeordnet werden kann. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile wurde noch 11 h im Hochvakuum getrocknet. Danach wurde ein IR-Spektrum des dunklen fester Rückstandes aufgenommen. Es wies keine Schwingungen im B-H-Valenzbereich auf. Die Substanz löste sich zum Teil mit ro-

ter Farbe in Benzol. Die Lösung zeigte in ^{11}B -NMR-Spektren kein Signal und im ^1H -Spektrum ein Singulett bei 1.62 ppm $\text{W}_2(\text{OBu}^t)_6$.

b) Reaktion in Tetrahydrofuran

0.43 g $\text{W}_2(\text{OBu}^t)_6$ (0.53 mmol) wurden in THF gelöst und auf die Lösung 1.64 mmol B_2H_6 kondensiert. Das Gemisch wurde 6 h in einem Bad bei -78°C gerührt. Dabei schlug die Farbe des teilweise gelösten $\text{W}_2(\text{OBu}^t)_6$ und auch des ungelösten Anteils unter Gasentwicklung von rot nach schwarz um, ohne daß eine Zwischenfärbung zu erkennen war. Erwärmen auf -20°C brachte keinen wesentlich weiteren Druckanstieg und keine Farbänderung. Es wurde wieder eingefroren und der entwickelte Wasserstoff zu 1.60 mmol bestimmt.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte das Gemisch ein Dublett bei 26,6 ppm, $J(^{11}\text{B}^1\text{H}):159$ Hz und ein Quartett bei -0,6 ppm $J(^{11}\text{B}^1\text{H}):100$ Hz für $\text{HB}(\text{OBu}^t)_2$ und $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ in etwa gleichem Verhältnis. Die flüchtigen Anteile wurden abgezogen und erneut ^{11}B -NMR-spektroskopisch vermessen. Es wurden die gleichen Signale registriert.

Der schwarze, unlösliche Rückstand zeigte im IR-Spektrum eine Bande bei 2480 cm^{-1} . Nach dem Waschen mit 8 ml Hexan und erneuter Messung tauchte diese nicht mehr auf. Folglich waren mit Hexan die Reste von $\text{HB}(\text{OBu}^t)_2$ entfernt worden. Unabhängig aus $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ und zwei Äquivalenten Bu^tOH dargestelltes $\text{HB}(\text{OBu}^t)_2$ wurde danach ebenfalls infrarotspektroskopisch untersucht. Es wies eine B-H-Streckschwingung bei 2480 cm^{-1} auf.

Versuch 33 Umsetzung von Hexakis(dimethylamido)diwolfram(III) mit Diboran

Auf 0.14 g $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$ (0.22 mmol) in 10 ml Toluol wurden 0.40 mmol B_2H_6 kondensiert. Das Gemisch wurde 6 h bei -80°C gerührt. Eine danach entnommene Probe zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Dublett

bei +29.2 ppm, $J(^{11}\text{B}^1\text{H}):135.6$ Hz für $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$. Im Protonen-NMR-Spektrum war neben dem ^1H -NMR-Signal von $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$ bei 3.38 ppm noch ein Signal bei 2.61 ppm, herrührend von $\text{HB}(\text{NMe}_2)_2$, zu erkennen. Das Gemisch wurde in der Kälte abgefrittet. Der schwarze, vollkommen unlösliche Niederschlag war pyrophor. Sein Infrarotspektrum enthielt keine B-H-Streck- oder Brückenschwingungen. Jedoch waren Banden bei (in cm^{-1}) 1245s, 1148s, 1123s, 1042s, 963s, 940vs, 548s, 344s und 317s zu beobachten, die sich alle $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$ zuordnen lassen.

Versuch 34 Umsetzung von (Hexakis-dimethylamido)-diwolfram(III) mit Trimethylboran

0.30 g $\text{W}_2(\text{NMe}_2)_6$ (0.47 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst und 0.47 mmol BMe_3 hinzukondensiert. Nach zweistündigem Rühren im Trockeneisbad war das zunächst gelbe Gemisch dunkler geworden. Eine entnommene Probe zeigte im ^{11}B -NMR neben dem Signal von BMe_3 bei 84 ppm ein weiteres, schwächeres Singulett bei -2.9 ppm, das auf S.40 erklärt wird. Im Protonenspektrum waren neben einem großen Singulett bei 3.36 ppm noch weitere Signale bei 3.12, 2.50 und 1.17 ppm zu sehen.

3.2.2.2 Reaktionen ligandenstabilisierter Wolframverbindungen mit Boranaten und Diboran

3.2.2.3 Umsetzungen mit Phosphinkomplexen des Wolfram(IV)

Versuch 35 Umsetzung von trans-Bis(triphenylphosphin)-wolfram(IV)-chlorid mit Natriumboranat in Methanol

0.31 g NaBH_4 (10.3 mmol) in 30 ml Methanol wurden auf -180°C gekühlt, 0.22 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_4$ (0.26 mmol) hinzugefügt und unter Rüh-

ren auf 0°C gebracht. Danach wurde die orange Suspension rasch heller, und es setzte allmählich eine Gasentwicklung ein. Nach 20 min. wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit Diäthyläther (20 ml) extrahiert und ein ^{11}B -NMR-Spektrum der Ätherlösung aufgenommen. Es zeigte ein Singulett bei 3.0 ppm. Der ätherunlösliche Anteil (90 mg) wies nach dem Trocknen im Bereich der B-H- bzw. W-H-Valenzschwingungen nur eine intensive Bandengruppe bei 2255 cm^{-1} auf. Ein parallel dazu unter gleichen Bedingungen im NMR-Röhrchen durchgeführter Ansatz in Äthanol lieferte im ^{11}B -NMR ein Singulett bei 2.5 ppm, das einem $\text{B}(\text{OR})_4^-$ entspricht¹⁰⁰.

Versuch 36 Umsetzung von trans-Bis(triphenylphosphin)-wolfram(IV)-chlorid mit Tetrabutylammoniumboranat in Toluol

Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.54 g Bu^nNBH_4 (2.1 mmol) in 15 ml Toluol wurden 0.34 g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_4$ (0.40 mmol) gegeben und 20 Min. gerührt. Ein danach aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum der rotorangen Suspension zeigt nur ein unaufgelöstes Multiplett bei -38 ppm ($\delta^{11}\text{B } \text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3 = -37.5\text{ ppm}^{100}$). Nach Abziehen des Toluols wurde im IR-Spektrum eine starke Bande bei 2280 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2380 cm^{-1} beobachtet. Diese Werte sind auf NaBH_4 bzw. auf Ph_3PBH_3 zurückzuführen.

3.2.2.4 Umsetzungen mit Carbonyl-phosphin-wolfram(II)-halogeniden

Versuch 37 Umsetzung von Tricarbonyl-Bis(triphenylphosphin)-wolfram(II)-bromid mit Lithiumboranat

Zu einer Suspension von 0.446 g $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WBr}_2$ (0.47 mmol) in 25 ml Äther wurden 0.65 ml einer 1.575 m Ätherlösung von LiBH_4 (1.02 mmol) pipettiert. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtempe-

ratur zeigte das Gemisch nur eine geringfügige Farbvertiefung. Daraufhin wurde 20 h in einem Bad von etwa 35°C gerührt, wobei die Farbe des Gemisches nach ockergelb umschlug. Die noch warme Mischung wurde abgefrittet. Aus dem Filtrat fielen nach dem Abkühlen gelbe Kristalle aus, die infrarotspektroskopisch mit dem Ausgangskomplex identisch waren (0.42 g = 96%). Durch weiteres Abkühlen konnte auch noch LiBH_4 ausgefällt werden (IR-Banden bei 2285 cm^{-1}). Der Rückstand, der noch zweimal mit 25 ml Äther gewaschen wurde, enthielt etwa 10 mg farblose, schwerlösliche Substanz (Fp. 181°C), die im IR-Spektrum u.a. Banden bei 2380 cm^{-1} (vs) und 2250 cm^{-1} zeigte. Das Spektrum war darüber hinaus im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} identisch mit dem aus den Komponenten hergestellten $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ⁹⁹. Ihr ¹¹B-NMR-Spektrum in Benzol lieferte ein breites Signal bei -40 ppm. Der Extraktionsrückstand, ein dunkles, völlig unlösliches Pulver, zeigte keine IR-Banden im genannten Bereich. Es enthielt analytisch Wolfram, Lithium und Bromid.

Versuch 38 Umsetzung von Tricarbonyl-bis(triphenylphosphin)-wolfram(II)-chlorid mit Lithiumboranat

0.50 g $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_2$ (0.58 mmol) in 40 ml Äther wurden mit 10 ml einer 1,575 m Ätherlösung von LiBH_4 (15.75 mmol) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das zunächst gelbe Gemisch, in dem der Ausgangskomplex nur zu einem geringen Anteil gelöst war, wurde dabei ockerbraun. Aus dem Reaktionsraum konnten 0.31 mmol ($V=179,1$ ml, $T=293,7^\circ\text{K}$, $p=31.7$ Torr) eines nicht kondensierbaren Gases abgepumpt werden. Massenspektroskopisch war darin Wasserstoff und Kohlenmonoxid nachzuweisen.

Wie ein Infrarotspektrum zeigte, waren in dem Reaktionsgemisch neben den Ausgangsverbindungen noch $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ($\nu_{\text{BH}} 2380\text{cm}^{-1}, 2250\text{cm}^{-1}$)

enthalten. Vom gelben Halogenidkomplex wurden 0.41 g (82%) durch Ätherextraktion im Soxhlet zurückgewonnen. Der am schwersten lösliche graue Rückstand enthielt neben $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ noch mit Wasser extrahierbares LiCl und borfreies Wolfram.

Versuch 39 Umsetzung von Tricarbonyl-bis(triphenylphosphin)-wolfram(II)-chlorid mit Natriumborarat

Zu 0.54 g $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_2$ (0.62 mmol) in 20 ml trockenem Chloroform wurde unter Kühlung ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CO}_2$; -45°C) in 20 Min. eine Lösung von 47.4 mg NaBH_4 (1.29 mmol) in 20 ml Äthanol zugetropft. Dabei konnte zunächst keine Reaktion beobachtet werden. Beim allmählichen Auftauen trat ab $\sim 0^\circ\text{C}$ Gasentwicklung und Schwarzfärbung auf. Eine ^{11}B -chemische Verschiebung bei etwa 18 ppm wies auf geringe Mengen $\text{B}(\text{OEt})_3$ hin, das IR-Spektrum des Rückstands zeigte Banden von $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$, NaBH_4 und dem Ausgangskomplex.

Versuch 40 Umsetzung von Dicarbonyl-bis(triphenylphosphin)-wolfram(II)-chlorid mit Lithiumborarat

0.10 g $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{WCl}_2^*$ (0.12 mmol), 1.0 ml einer 1.5 m Lithiumborarat-Lösung (1.5 mmol) in Äther wurden in 10 ml Äther 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde ein geringer Anteil des blauen, unlöslichen Ausgangsprodukts unter Gasentwicklung schwarz. Nach Abziehen des Lösungsmittels waren im IR-Spektrum im Bereich der BH -Valenzschwingungen noch die Banden bei 2380 cm^{-1} und 2280 cm^{-1} für $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ bzw. LiBH_4 zu erkennen. Im CO -Valenzschwingungsbereich fanden sich noch bei 1960 cm^{-1} und 1875 cm^{-1} die Banden des Ausgangskomplexes.

* Die Darstellung von $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{WCl}_2$ durch Carbonylabspaltung aus $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{WCl}_2$ erfolgte nach der Literatur⁷⁴ und lieferte ein Produkt mit den dort aufgeführten Carbonylbanden. Allerdings blieb das gelbe Ausgangsprodukt ohne Luftzutritt auch nach 2 Tagen noch unverändert.

3.2.2.5 Umsetzungen von Carbonylkomplexen des Wolframs(O)

Versuch 41 Thermische Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Kaliumboranat

1.46 g $W(CO)_6$ (4.0 mmol) wurden in einem Gemisch von 27 ml Diglyme und 16 ml Glyme mit 0.216 g KBH_4 (4.0 mmol) versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Danach war das ursprünglich farblose Gemisch ockergelb geworden. In einem Meßzylinder konnten 220 ml (~ 9 mmol) Gas aufgefangen werden. Ein deutlicher Geruch nach Diboran wurde festgestellt. Das 1H -NMR des Gemisches zeigte ein Signal bei -12.66 ppm mit 2 Satelliten mit $^1J(^{183}W^1H) = 40$ Hz. Im ^{11}B -Spektrum wurde ein unaufgelöstes Multiplett bei -1 ppm registriert, das dem Addukt $R_2O \cdot BH_3$ zuzuordnen ist. Nach Abziehen der Lösungsmittel blieb ein zähes Öl zurück. Das Infrarotspektrum zeigte eine mittelstarke Bande bei 2040 cm^{-1} und zwei starke Banden bei 1925 cm^{-1} und 1860 cm^{-1} für $M[HW_2(CO)_{10}]$. Darüber hinaus waren noch äußerst schwache Banden bei 2498 cm^{-1} , 2332 cm^{-1} , 2160 cm^{-1} und 2100 cm^{-1} zu erkennen.

Versuch 42 Photochemische CO-Abspaltung und Reaktion von $W(CO)_5 \cdot THF$ mit Kaliumboranat

3.50 g $W(CO)_6$ (10.0 mmol) wurden in 100 ml Tetrahydrofuran bei $10^\circ C$ 3 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, dann wurden sofort 0.58 g KBH_4 (10 mmol) zugegeben und unter Beibehaltung der Kühlung 2 h gerührt. Die braune Lösung wurde danach abgefrittet. Der unlösliche Anteil zeigte im Infrarotspektrum noch die Banden der Ausgangsverbindungen $[W(CO)_6$ und $KBH_4]$. Das Filtrat wurde durch Zugabe von 20 ml Pentan in eine leichtere, orange und eine schwerere, dunkle Phase zerlegt. Diese wurden voneinander getrennt und zur Trockene gebracht. Der Rückstand der

orangen Phase (1.90g) zeigte im IR-Spektrum die Banden des $K[W_2(CO)_{10}H]$ bei 2040, 1930 und 1890 cm^{-1} , das der dunklen Phase auch sehr schwache Banden zwischen 2200 und 2400 cm^{-1} (BH-Banden).

Versuch 43: Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Tetrabutylammoniumboranat in Benzol

0.196 g Bu_4NBH_4 (0.76 mmol) wurden mit 0,35 g $W(CO)_6$ (1.0 mmol) in 30 ml Benzol 7 h unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch verfärbte sich dabei allmählich nach orange. Es wies im 1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei -12.7 ppm mit 2 Satelliten auf, $^1J(^{183}W^1H)$. Das ^{11}B -NMR-Spektrum lieferte ein Quintett bei -37 ppm mit $^1J(^{11}B^1H)$ 81 Hz, das dem unumgesetzten R_4NBH_4 entspricht. Im Schwingungsspektrum wurden neben den bekannten Banden für das Zweikernhydrid (2040, 1925, 1860 cm^{-1}) und die verbliebenen Boranatspuren (2285 cm^{-1}) wieder sehr schwache zwischen 2500 und 2200 cm^{-1} registriert.

Versuch 44: Umsetzung von Wolframhexacarbonyl mit Tetrabutylammoniumboranat in Toluol

4.30 g $W(CO)_6$ (12.2 mmol) wurde mit 5.77 g NBu_4BH_4 (23.6 mmol) 19 h in einer Falle mit angesetztem Rückflußkühler an der Hochvakuumanlage 19 h unter Rückfluß gekocht (Siedepunkt des Toluols zunächst etwa $45^{\circ}C$). Nach dem Einfrieren wurde das entwickelte, nicht kondensierbare Gas (H_2, CO) mit der Töplerpumpe zu 2.42 mmol bestimmt ($p = 239.3\text{ Torr}$, $V = 185.1\text{ ml}$, $T = 293.4^{\circ}K$).

Im Reaktionsgefäß lag ein oranges Öl überschichtet von einer fast farblosen Flüssigkeit vor. Bei der leichteren Phase handelte es sich nur um Lösungsmittel, das abkondensiert wurde. Eine NMR-Probe der öligen orangen Phase lieferte zwei 1H -chemische Verschiebungen von -11.5 und -12.2 ppm (eTMS) mit je zwei Satelliten [$^1J(^{183}W^1H) : 40\text{ Hz}$] und ein ^{11}B von -38 ppm als Quintett [$J(^{11}B^1H); 81\text{ Hz}$]. Folgende Banden wurden im Schwingungsspektrum gemessen.

2280 m (BH_4^-), 2040 m, 1970 m, 1925 sh, 1880 s, 1825 s, 1800 s. Es lag also $[(\text{CO})_{10}\text{W}_2\text{H}]^-$ neben $[(\text{CO})_8\text{WH}_2]^{--}$ vor. Nach weiterem fünfstündigen Kochen in Tetrahydrofuran verblieb im ^1H -NMR-Spektrum nur noch das bei höherem Feld auftretende Signal und nach Abziehen des Lösungsmittels im Infrarotspektrum nur noch die Banden bei 1975, 1880 s, 1820 s, 1800 s. Beide Meßergebnisse lassen sich der bekannten Verbindung $(\text{NR}_4)_2^+[\text{W}_2(\text{CO})_8\text{H}_2]^-$ zuordnen (Lit.: 1974, 1881, 1818 und 1807 cm^{-1}).

Versuch 45: Umsetzung von Tetraäthylammonium-decacarbonyl-
-hydridodiwolframat mit Diboran

0.12 g $(\text{NEt}_4)^+[\text{W}_2(\text{CO})_{10}\text{H}]^-$ (0.16 mmol) wurden in 8 ml Toluol gelöst, im geschlossenen System 0.20 mmol ($V=599\text{ cm}^3$, $T=294.3^\circ\text{K}$, $p=6.1$ Torr) Diboran aufkondensiert und nach dem Auftauen 7 h bei etwa 30°C gerührt. Das Diboran ließ sich danach quantitativ zurückgewinnen (nach Hydrolyse entstanden 1.15 mmol H_2). ($V=179\text{ cm}^3$, $T=294.8^\circ\text{K}$, $p=118.2$ Torr). Im IR-Spektrum des Rückstands wurden Banden bei 2040, 1925 und 1860 cm^{-1} gefunden. Auch das ^1H -NMR-Spektrum enthielt ausschließlich das Signal des Ausgangshydrids ($\delta^1\text{H} = -11.8\text{ ppm}$).

Versuch 46: Bis(tetraäthylammonium)octacarbonyl-bis(μ -hydrido)-
diwolframat mit Diboran

Auf eine Suspension von 2.44 g $(\text{NEt}_4)_2^+[\text{W}_2(\text{CO})_8\text{H}_2]^{--}$ (2.86 mmol) in 20 ml Toluol wurden 2.86 mmol B_2H_6 kondensiert. Nach dem Auftauen wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, ohne daß eine Druckabnahme beobachtet werden konnte. Nach Zugabe von 12 ml Äther wurde 13 h lang weitergerührt. Danach wurden alle leichtflüchtigen Anteile abkondensiert, mit 8 ml MeOH/HCl hydrolysiert und der entstandene Wasserstoff mit der Töpferpumpe zu 16.98 mmol gemessen ($V=1194\text{ ml}$, $p=260$ Torr, $T=292.7^\circ\text{K}$), das entspricht 1.83 mmol

B₂H₆ bzw. 99%. Der nichtflüchtige Anteil zeigte im IR-Spektrum die Carbonylbanden der Ausgangsverbindungen und keinerlei B-H-Streckschwingungen.

Versuch 47: Umsetzung von Tetraäthylammonium-pentacarbonyl-
chloro-wolframat mit Lithiumboranat

0.58 g $\text{NEt}_4\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (1.18 mmol) wurden mit 26.6 mg LiBH_4 (1.22 mmol) 8 h in 25 ml Äther unter Rückfluß gekocht. Dabei trat ein oranger Niederschlag auf. Dieser wurde abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet und ausgewogen (0.49 g). Er erwies sich als unlöslich in Aliphaten und Aromaten und sehr schwerlöslich in Äther. In Tetrahydrofuran war die Löslichkeit zwar besser, doch trat dabei Zersetzung auf. Auch Extraktionsversuche mit Äther im Soxhlet scheiterten an der Zersetzlichkeit. Im trockenen Zustand zersetzte sich das Produkt bei 94°C unter Schwarzfärbung.

IR-Spektrum: 2340 w, 2370 w, 2041 m, 1961 s, 1918 vs, 1870 s
(Bande bei 1918 hat zwei sehr schwache Schultern bei 1935 und 1900)

NMR-Spektren ^{11}B : -46.4 ppm Quartett $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 84 \text{ Hz}$
 ^1H : kein Signal im Hydridbereich

Analysen: $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{BClLiNO}_5\text{W}$ (511.39)

Ber.: C 30.53 H 4.73 B 2.11 C 6.93 Li 1.36 N 2.74

Gef.: 27.69 4.47 1.39 6.65 1.87 2.49

Ber.: $\text{H}_{\text{hydr.}}$ 0.79 CO^* 27.39

Gef.: 0.58 29.61

*CO wurde durch Zersetzung mit PyHBrBr_2 und Töplermessung bestimmt¹¹². (Versuche mit Festsubstanzen lieferten dabei ebenfalls Werte, die etwas zu hoch lagen.)

Versuch 48: Umsetzung von Tetraphenylphosphonium-pentacarbonyl-
bromo-wolframat mit Natriumboranat

0.74 g $(\text{PPh}_4)[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (1.0 mmol) wurden mit 38 mg NaBH_4 (1.0 mmol) in 8 ml Diglyme 30 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbte sich die Lösung orange. Nach Unterbrechen des Rührens setzte sich im Kolben ein oranges Öl ab, dessen Menge durch Einengen und Zugabe von 4 ml Pentan vermehrt wurde. Die darüber stehende Phase wurde farblos, abpipettiert und bestand gemäß IR-Spektrum nur aus Lösungsmittel. Br^- war analytisch nur in Spuren zu erkennen.

Das Öl wurde 7 h im Hochvakuum getrocknet und vom zurückbleibenden rotbraunen Pulver (0.57g) ein IR-Spektrum aufgenommen, das zwischen 2500 und 1800 cm^{-1} folgende Banden zeigte:

2380 w , 2320 w , 2040 m , 1960 w , 1940 vs , 1960 s .

Das ^{11}B -NMR-Spektrum in Diglyme wies ein Quintett bei -49.8 ppm mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 80\text{ Hz}$ auf.

Versuch 49: Umsetzung von Tetraäthylammonium-pentacarbonyl-
chloro-wolframat mit Tetrabutylammoniumboranat

0.183 g $\text{NEt}_4\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (0.37 mmol) wurden mit 0.108 g NBu_4BH_4 (0.48 mmol) in 10 ml Benzol 1 h bei 20°C gerührt. Es entstand ein oranges Öl, aus dem keine Festsubstanz gewonnen werden konnte. Im ^{11}B -Spektrum zeigten sich zwei gleich intensive Quintetts bei -36.6 ppm mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 83\text{ Hz}$ (NR_4BH_4) und bei 46.6 ppm mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 84\text{ Hz}$ (Zuordnung s.S.52). Im IR-Spektrum einer Benzollösung lagen Banden bei 2390 w , 2350 w , 2280 w , 2040 m , 1965 s , 1935 s , 1870 s .

Auf eine weitere Aufarbeitung des Öls wurde verzichtet, da das in ihm enthaltene Bu_4NBH_4 nicht abgetrennt werden konnte.

3.2.2.6 Reaktionen ausgehend von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram(II)-Verbindungen und phosphinsubstituierten Analoga mit Boranaten und Boranen

Versuch 50: Reaktion von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram-chlorid mit Lithiumboranat

7.48 g $(\text{CO})_3\text{CpWCl}$ (21 mmol) wurden zusammen mit 0.457 g LiBH_4 (21 mmol) in 20 ml Äther und 30 ml Tetrahydrofuran zunächst 3 d bei Raumtemperatur gerührt und dann noch 6 h unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde auf weitgehenden Lichtausschluß geachtet. Das Gemisch wurde dann auf 30 ml eingengt und der unlösliche Anteil abgefrittet. Das Filtrat zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Quintett bei -40 ppm (LiBH_4). Vom Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum ein IR-Spektrum aufgenommen. Seine Banden bei 2025 cm^{-1} (vs) und 1934 cm^{-1} (vs) weisen auf das Vorliegen von $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ hin. Es waren aber auch noch Banden von $(\text{CO})_3\text{CpWCl}$ bei 2038 cm^{-1} , 1960 cm^{-1} und 1914 cm^{-1} vorhanden. Die im Carbonylbereich noch auftretenden schwachen bis mittelstarken Banden bei 2012 cm^{-1} (sh), 1948 cm^{-1} (m), 1896 cm^{-1} (m), 1884 cm^{-1} (m) und 1878 cm^{-1} (sh) können mit denen des "photochemischen" Zersetzungsproduktes von $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ zur Deckung gebracht werden, das offensichtlich trotz weitgehendem Lichtausschluß entsteht*.

Das Hauptprodukt $(\text{CO})_3\text{CpWH}^{97}$ ließ sich bei 80°C im Hochvakuum in gelben Kristallen aus dem Niederschlag absublimieren (5.3g). Im IR-Spektrum wies es die Banden für $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ u.a. bei 2025 und 1934 cm^{-1} auf.

* Unabhängig dargestelltes $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ wurde mehrere Tage dem Licht ausgesetzt. Es verfärbte sich rötlich und zeigte die angegebenen Carbonylschwingungen. Während die entsprechenden Hydride des Cr und Mo unter Wasserstoffabspaltung dimerisieren⁹⁰, handelt es sich hier sicher nicht um ein $[(\text{CO})_3\text{CpW}]_2$ mit νCO 1965 cm^{-1} , 1977 cm^{-1} und 1866 cm^{-1} ⁹¹.

Versuch 51: Addition von Diboran an Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolframhydrid

1.53 g $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ (4.58 mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst und 2.29 mmol B_2H_6 hinzukondensiert. Unter sorgfältigem Lichtausschluß wurde nach dem Auftauen 1 h bei etwa 25°C gerührt. Dabei konnte keine Farbänderung und auch keine Druckabnahme beobachtet werden. Danach konnte das Diboran wieder fast quantitativ abkondensiert werden. [Hydrolyse ergab 12.66 mmol H_2 = 2.11 mmol B_2H_6 ($V = 699.0 \text{ cm}^3$, $T = 291.1^\circ\text{K}$, $p = 55.6 \text{ Torr}$)] Nach Abziehen des Toluols zeigte der gelbe Rückstand das IR-Spektrum des Ausgangskomplexes (2025 cm^{-1} vs, 1982 cm^{-1} s und 1934 cm^{-1} s).

Versuch 52: Reaktion von Carbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-bis(tri-phenylphosphin)-wolframchlorid mit Lithiumboranat

1.00 g $(\text{CO})\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{WCl}^*$ (1.89 mmol) wurde zusammen mit 0.041 g LiBH_4 (1.89 mmol) 5 d in 30 ml THF bei etwa 35°C gerührt. Danach wurde auf -25°C gekühlt und der Niederschlag abgefrittet. Das Filtrat und der ockerbraune Niederschlag (0.7g) wurden im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die IR-Spektren beider Anteile ergaben deckungsgleiche Spektren. Die Banden bei 2375 cm^{-1} (ss), 2335 cm^{-1} (sh) und 2253 cm^{-1} (s) sind einem $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ zuzuordnen. Im $^1\text{H-NMR}$ des Niederschlags in C_6D_6 findet man im Bereich der Phenylprotonen schlecht strukturierte Gruppierungen im Bereich zwischen 7.6 und 7.0 ppm. Für die Cp-Gruppe tritt bei 4.72 ppm ein scharfes Singulett auf, während für die Hydridwasserstoffe ein Dublett bei -4,0 ppm $^2\text{J}(^3\text{P}^1\text{H}):36.4 \text{ Hz}$ registriert wird.

* In Abweichung von der Literatur⁹² aus $(\text{CO})_3\text{CpWCl}$ photochemisch in Gegenwart des Phosphins dargestellt.

Die vier Signale liegen in einem Verhältnis 30 : 5 : 1.2 vor. (Die Integration der aromatischen Protonen schwankte von Messung zu Messung.) Bezüglich des Massenspektrums siehe S.54). Aus dem Gemisch ließ sich zwar mit Toluol noch Ph_3PBH_3 herauswaschen, jedoch gelang es durch Umkristallisationsversuche aus THF, Et_2O oder Toluol nicht, analytisch reines $\text{CpW}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2\text{H}$ zu isolieren.

Versuch 53: Reaktion von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolframhydrid mit Lithiumboranat

0.84 g $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ (2.5 mmol) wurden in einer Töplerfalle in 30 ml Äther eingefroren. Nach Zugabe von 0.067 g LiBH_4 (3.0 mmol) wurde evakuiert, das Gemisch auf Raumtemperatur gebracht und 6 h unter Lichtausschluß gerührt. Danach wurde erneut in flüssigem Stickstoff eingefroren. Mit der Töplerpumpe konnte keine meßbare Wasserstoffmenge abgezogen werden. Die Reaktionsmischung wurde danach getrocknet und IR-spektroskopisch untersucht. Es waren nur die 3 Banden für $(\text{CO})_3\text{CpWH}$ bei 2020 cm^{-1} , 1980 cm^{-1} und 1934 cm^{-1} und die für LiBH_4 bei 2298 cm^{-1} zu sehen.

Versuch 54: Reaktionen von Tricarbonyl-(5 η)-cyclopentadienyl-wolfram-trimethylstannan mit Borhalogeniden

a) mit 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3-diaza-2-boracyclopentan
137.2 mg $(\text{CO})_3\text{CpWSnMe}_3$ (0.276 mmol) wurden mit 36.6 mg $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BClN}_2$ (0.276 mmol) in 0.5 ml Toluol versetzt. Davon wurde nach 20 min. und nach 1.2 h ein NMR-Spektrum aufgenommen. Da nur die Komponenten erkennbar waren, wurde 3 d auf 80°C erhitzt und erneut ein Spektrum gemessen. Es zeigte unveränderte Signale. Vor allem die scharfen Singuletts der Cp-Gruppe bei 4.53 ppm und der SnMe_3 -Gruppe bei 0.53 ppm [$^2\text{J}(^{117}\text{Sn}^1\text{H}): 48.8\text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H}): 46.8\text{ Hz}$] wiesen keine Aufspaltung oder Verschiebungen auf. Auch im ^{11}B -NMR war

nach wie vor nur ein Singulett des Diazaborolidins bei 27.1 ppm zu erkennen.

b) mit 1-Methyl-2-chlor-2-boracyclopentan

138.6 mg $(\text{CO})_5\text{CpWSnMe}_3$ (0.28 mmol) wurden mit einer Lösung von 34.5 mg $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BCl}$ (0.50 mmol) in 0.4 ml Benzol in einem NMR-Rohr eingeschmolzen und auf etwa 90°C erwärmt. Eine erste ^1H -NMR-Messung nach 20 min zeigte neben den Ausgangssignalen bei 0.53 ppm und 4.53 ppm* zwei neue etwa gleich große Signale bei 0.88 und 4.63 ppm. Dem Singulett bei 0.88 ppm sind zwei Satelliten [$^2\text{J}(^{117}\text{Sn}^1\text{H})47.1 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})45.1 \text{ Hz}$] zuzuordnen. In mehrstündigen Abständen aufgenommene Spektren zeigten ein weiteres Abnehmen der Ausgangssignale zugunsten der neu aufgetretenen. Nach insgesamt 26 h waren die ursprünglichen Singuletts nur noch als Schultern zu erkennen und nach 46 h dann ganz verschwunden. Danach wurde das Rohr geöffnet und alle flüchtigen Anteile abkondensiert. Vom Kondensat wurde ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte ein Singulett bei 92.6 ppm, das einem 1,2-Dimethylboracyclopentan zugehört (Ausgangsprodukt bei 81.9 ppm). Der Rückstand wurde wieder in Benzol aufgenommen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde kein Signal gefunden, im ^1H -NMR ausschließlich die beiden Singuletts bei 4.63 ppm und 0.88 ppm im Verhältnis 5.0 : 6.2. Das zweite Signal wies 2 Satelliten auf [$^2\text{J}(^{117}\text{Sn}^1\text{H})47.1 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})45.1 \text{ Hz}$]. Die beiden Verschiebungen sind den 5 Cp-Protonen bzw. den 6 Me-Protonen zuzuordnen⁷⁶.

* Ring- und Seitenkettenmethylprotonen des Heterocyclus waren wegen ihrer Signalstruktur nicht so genau zu lokalisieren und wurden außer acht gelassen.

c) mit 1-Methyl-2-brom-2-bora-cyclopentan

283.3 mg $(\text{CO})_3\text{CpWSnMe}_3$ (0.57 mmol) wurden mit 92.0 mg $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{BBr}$ (0.57 mmol) in 0.5 ml Benzol in einem NMR-Rohr eingeschmolzen. Nach 1 h bei Raumtemperatur nahmen die Signale der Sn Me_3 -Gruppe und der Cp-Gruppe (bei 0.53 ppm und 4.53 ppm) bereits um ein Drittel zugunsten neuer Singulettts bei 0.97 und 4.73 ppm ab. Nach Erwärmung auf 40°C wurde eine weitere Intensitätsabnahme der erstgenannten beobachtet. Nach 3 d bei 40°C waren im ^1H -NMR nur noch die Singulettts* 0.97 ppm und 4.73 ppm im Verhältnis 5 : 64 zu sehen [$^2\text{J}(^{117}\text{Sn}^1\text{H})$: 45.0 Hz, $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}^1\text{H})$: 47.2 Hz], die der Verbindung $(\text{CO})_3\text{CpWSnMe}_2\text{Br}$ entsprechen. Im ^{11}B -NMR war im Beobachtungszeitraum ein vollständiges Verschwinden des Singulettts bei 84.5 ppm zugunsten eines neuen bei 91.4 ppm zu beobachten, d.h. das Brom-2-boracyclopentan war in das entsprechende B-Methylderivat umgewandelt worden.

* Protonen am Heterocyclus blieben wieder unberücksichtigt.

3.2.2.7 Reaktionen von Bis-(5 η)-cyclopentadienyl-wolframverbindungen mit Boranaten und Boranen

Darstellung von Addukten des Typs $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BX}_{n-3-n}$ (Versuche 55-57)

Allgemeine Beschreibung der Versuchsdurchführung.

Es werden jeweils 316 mg Cp_2WH_2 (1 mmol) in 20 ml Äther gelöst. Nach Kühlung auf -78°C wird 1 mmol des Borans in Äther (0.5 ml) zugetropft. Dabei entsteht aus der gelben Lösung sofort ein fast farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird daraufhin noch 1 h bei 0°C gerührt und anschließend abgefrittet und getrocknet. Das Produkt ist pulvrig und farblos bis hellgrau (Ausbeuten 70%). Während der Aufnahme von IR-Spektren tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung auf. Bandenlagen finden sich ebenso in Tab.E9, wie die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Addukte, gemessen in Diglyme.

Die Massenspektren von den BCl_3 - und BHCl_2 -Addukten werden auf S.61 diskutiert.

Tab.E10 Analysendaten und Zersetzungspunkte zu den Versuchen 55-57

Vers. Nr.	BX_{n-3-n}	C		H		B		Cl		Zers. [$^\circ\text{C}$]
		ber	gef	ber	gef	ber	gef	ber	gef	
55	BCl_3	27.72	26.15	2.79	3.25	2.49	1.75	24.55	25.14	165
56	BHCl_2	30.12	28.56	3.29	3.43	2.72	3.13	17.78	16.51	130
57	BH_2Cl	32.97	33.87	3.87	3.66	2.97	3.20	9.73	9.45	101

Versuch 58: Adduktbildung mit Diboran

0.218 g Cp_2WH_2 (0.70 mmol) wurden in 20 ml Äther gelöst und bei -78°C 0.35 mmol B_2H_6 ($p=12$ Torr, $V=599.0$ ml, $T=297.8^\circ\text{K}$) aufkondensiert. Nach dem Auftauen wurde das Gemisch 16 h bei Raumtemperatur

gerührt. Dabei tritt keine Druckänderung auf. Danach konnte das Diboran über zwei Fallen bei -78°C und -100°C wieder abkondensiert werden. Töpleranalyse über CO_2 -Fallen ergab 0.31 mmol ($V=178.7 \text{ cm}^3$, $T=300.0^{\circ}\text{K}$, $p=32.5 \text{ Torr}$). Nach Abziehen des Lösungsmittels zeigte der gelbe Rückstand das IR-Spektrum der Ausgangsverbindung.

Versuch 59: Adduktbildung mit Triphenylboran

0.10 g Cp_2WH_2 (0.32 mmol) wurden im NMR-Rohr zusammen mit 0.077 g BPh_3 in 0.5 ml Äther gemischt. Nach 6-stündigem Stehen bei Raumtemperatur trat im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 60.0 ppm noch unverändert das Signal des eingesetzten BPh_3 auf. Auch nachdem 1 d in einem Bad auf 40°C erwärmt worden war, änderte sich daran nichts.

Versuche zur Addition von B_2H_6 und Boran an Tetrakis-(bis(5 η)-cyclopentadienyl-wolframhydridlithium)

Versuch 60: Reaktion mit Diboran

0.566 g Cp_2WH_2 (1.79 mmol) wurden in 20 ml Toluol gelöst und langsam mit 1.10 ml einer 1.62 m Hexanlösung von LiBu^n versetzt⁹⁶. Das Gemisch wurde 2 h bei 60°C gerührt. Dabei bildete sich unter Gasentwicklung ein gelber Niederschlag (Zeit und Temperatur sind vorher bestimmte Erfahrungswerte zur Bildung von 1 Äquivalent Butan). Nach Kühlen des Gemisches wurden 0.90 mmol B_2H_6 aufkondensiert und langsam aufgetaut, wobei sich die Farbe des Niederschlags deutlich aufhellte. Nachdem noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt worden war, blieb der Druck im Reaktionsgefäß konstant. Daraufhin wurde die Lösung auf 12 ml eingeengt. Nach Zugabe von 3 ml Pentan wurde schließlich auf -25°C gekühlt. Der leicht gelbliche Niederschlag (390 mg) wurde abgefrittet, am Hochvakuum getrocknet und spektroskopisch untersucht. Im IR-Spektrum traten folgende Banden auf:

2450 cm^{-1} (sh), 2398 cm^{-1} (s), 2304 cm^{-1} (m), 1970 cm^{-1} (vw), 1874 cm^{-1} (m) und 1652 cm^{-1} (m). Im ^{11}B -NMR-Spektrum in Toluol war ein Quartett bei -14.75 ppm mit $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}):124 \text{ Hz}$ und ein schwaches unaufgelöstes Multiplett bei -40 ppm zu sehen. Im ^1H -NMR-Spektrum traten Singulettts bei 4.30 ppm und -11.9 ppm (W-Satelliten nicht aufgelöst) auf.

Das Massenspektrum wird auf S.63 diskutiert.

Analysen: $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BLiW})_n$ (n·335.82)

Ber.: C 35.77 H 4.20 B 3.22

Gef.: 37.65 4.55 2.79

Zers.P. 120°C

Versuch 61: Reaktion mit Monochlorboran

Zu 10 ml einer frisch dargestellten Suspension von $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ (2.0 mmol) in Toluol wurden 2.86 ml einer 2.8 m Ätherlösung von BH_2Cl (8.0 mmol) getropft. Dabei wurde der gelbe Niederschlag heller, während sich die Lösung etwas dunkler färbte. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Probe für ein ^{11}B -NMR-Spektrum entnommen. Es wies neben einem schwachen Singulett bei 19.2 ppm ein Triplett bei -12.7 [$^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}):80 \text{ Hz}$] auf. Das Gemisch wurde auf -25°C gekühlt, abgefrittet und im Hochvakuum getrocknet. Das IR-Spektrum des hellbeigen Pulvers wies Banden bei 2400 cm^{-1} (s,br), 1930 cm^{-1} (m), 1855 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} (w) und 1630 cm^{-1} (s) auf (Zuordnung s.S.67). Im Massenspektrum waren nur relativ untypische Zersetzungsprodukte zu sehen.

Versuche zur Darstellung von Bis(5 η -cyclopentadienyl)wolfranylboranen

Versuch 62: Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{WHLi}]_4$ mit Methylphenylbromboran

Auf eine Suspension von 0.444 g $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ (1.38 mmol bezogen auf W) in 20 ml Toluol wurden 0.25 g PhMeBBr (1.38 mmol) kondensiert. Das Gemisch wurde 2 h bei 50°C gerührt. Danach ließ sich im ^{11}B -NMR-Spektrum lediglich das Signal des Ausgangsproduktes bei 70.1 ppm erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum fanden sich ebenfalls nur die Signale der Ausgangsverbindungen bei 7.93 und 1.47 ppm bzw. 4.43 und -12.05 ppm.

Versuch 63: Reaktion von Cp_2WH_2 mit Thexylboran

0.685 g Cp_2WH_2 (2.10 mmol) wurden zu 0.383 g frisch bereitetem $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{BH}$ (2.10 mmol) gegeben und unter Rühren 3 h auf 60°C erwärmt. Dabei wurde keine Gasentwicklung beobachtet und nach Abziehen der flüchtigen Anteile waren im IR-Spektrum Banden des $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ u.a. bei 1915, 1260 und 1095 cm^{-1} zu sehen.

3.2.2.8 Versuche zur Olefinmetathese mit Gemischen aus Wolframverbindungen und Boranaten bzw. Lewissäuren der Gruppe III B

Allgemeine Versuchsbeschreibung

Unter Kühlung (N_2 flüssig) wurde auf die Lösung eines wolframhaltigen Katalysators unter Rühren ein Kokatalysator kondensiert oder im gleichen Lösungsmittel zugetropft und bei -78°C gerührt. Darauf wurden 5 ml Penten-2 kondensiert. Unter Rühren wurde auf Raumtemperatur gebracht und danach 1 bis 20 h weitergerührt. Nach Unterbrechung konnte in der Regel aus dem heterogen gewordenen Gemisch eine Probe entnommen werden. In Fällen, in denen

dies nicht möglich war, wurde vom Feststoff abgefrittet und die flüchtigen Anteile des Filtrats rasch abkondensiert. 0.01 ml der Flüssigkeit wurden in einen analytischen Gaschromatographen bei einer Säulentemperatur von 70°C (Säule:Carbowax-Monostearat) eingespritzt. Bei gleichen Bedingungen wurden Chromatogramme der erwarteten Olefine aufgenommen. In der Regel war die Menge der Metatheseprodukte sehr gering und wurde nicht genauer bestimmt. Bei der Ermittlung der Verhältnisse wurde davon ausgegangen, daß die vom Detektor gemessene Wärmeleitfähigkeit beim Vergleich der drei benachbarten Homologen keine große Änderung erfährt und die Peakflächen als Maßstab des Mengenverhältnisses gewertet werden können. Die Peaks mehrerer Spektren wurden ausgeschnitten und ausgewogen. Vollständige Metathese (100%) läßt ein Verhältnis Buten:Penten:Hexen von 1:2:1 erwarten. Der Metathesegrad wurde in Prozenten dieses Verhältnisses ausgedrückt.

Tab.E11 zeigt Katalysatorgemische, Lösungsmittel, Reaktionszeit und katalytische Aktivität der Gemische.

Tab. E11: Experimentelle Daten zu den Metatheseversuchen

Vers. Nr.	Katal.[mmol]	Kokatal. [mmol]	LM [ml]	Rk. Zeit katal. [h]	Aktivität
17	WCl ₆	(0.82) NaBH ₄	(1.44) C ₆ H ₅ Cl	(20)	2.5 1%
18	"	(1.0) NBu ⁿ ₄ BH ₄	(1.00) C ₆ H ₆	(20)	18 "
20	"	(4.40) LiBH ₄	(6.95) Et ₂ O	(25)	15 "
23	"	(0.86) "	(7.56) "	(25)	15 "
64a	"	(0.50) LiBu ⁿ	(1.00) C ₆ H ₆ /C ₆ H ₁₄	(20)	1 "
64b	"	(0.42) LiAlH ₄	(1.82) C ₆ H ₅ Me	(15)	18 "
64c	W(CO) ₄ (PPh ₃) ₂	(1.34) AlCl ₃	(2.62) C ₆ H ₆	(5)	12 40%
64d	"	(0.33) B ₂ H ₆	(12.00) C ₆ H ₅ Cl	(20)	20 1% ^{b, c}
64e	WCl ₄ (PPh ₃) ₂	(0.667) "	(0.96) C ₆ H ₆	(20)	20 1% ^c
64f	NEt ₄ [W(CO) ₅ BH ₄]·LiCl	-	-	(5)	20 1% ^a
		(0.11)			

^akeine Änderung nach Zugabe von 0.2 ml O₂; ^bHydroborierungsprodukte nachweisbar; ^ckein COBH₃ bzw. Ph₃PBH₃ im IR

3.2.3 Versuche zur Darstellung von Boranaten des Niobs und Tantal

Reaktion von Tantalpentachlorid und Triäthoxy-tantal(V)-chlorid mit Lithiumboranat

Versuch 65: Reaktion von TaCl_5 und $\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2$ mit LiBH_4

Allgemeine Versuchsbeschreibung

Die weiter unten angegebenen Mengen von LiBH_4 und TaCl_5 bzw. $\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2$ werden zusammen mit 6 Stahlkugeln ($\varnothing$ 6 mm) und einem Magnetrührfisch in einen Schlenkkolben eingefüllt. Unter Kühlung auf -20°C wird etwa 100 h gerührt, wobei die Festsubstanzen durch die Kugeln dauernd fein zermahlen werden.

Ansätze:

- a) TaCl_5 1.52 g (4.24 mmol); LiBH_4 0.46 g (21.0 mmol)
- b) $\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2$ 2.12 g (5.50 mmol); LiBH_4 0.24 g (11.0 mmol)

Versuchsverlauf

Nach etwa 20 h verfärbte sich das ursprünglich farblose Gemisch ockerbraun, im Lauf weiterer 80 h wurde die Braunfärbung intensiver. Danach wurde der Wasserstoff abgepumpt, entstandenes Diboran abkondensiert und hydrolysiert. Schließlich wurde vom braunen Rückstand jeweils ein IR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte im B-H-Valenzschwingungsbereich nur die für LiBH_4 typische Bandengruppe bei 2290 cm^{-1} .

Wasserstoffentwicklung a) 0.08 mmol; b) 0.14 mmol

Diboranentwicklung a) 0.07 mmol; b) 0.09 mmol

Versuch 66: Reaktion von Triäthoxy-tantal(V)-chlorid mit Lithiumboranat in Äther:

2.40 g $\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2$ (6.20 mmol) wurden in 30 ml Äther gelöst, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit 0.27 g LiBH_4 (12.40 mmol) in

10 ml Äther versetzt. Nach dem Evakuieren des Reaktionsgefäßes wurde das Gemisch auf -20°C aufgetaut und 4 h gerührt. Dabei färbte es sich unter Gasentwicklung orange; außerdem fiel ein farbloses Pulver aus. Nach erneutem Einfrieren ließen sich 2.52 mmol H_2 (81% d.Th. für Ta(IV)) mit der Töplerpumpe abziehen. Anschließend wurde entstandenes B_2H_6 abkondensiert. Durch Hydrolyse wurden 2.22 mmol $\text{H}_2 = 0.37$ mmol B_2H_6 ($p=58.8$ Torr, $V=698$ cm^3 , $T=296,2^{\circ}\text{K}$) bestimmt. Der Niederschlag wurde in einer gekühlten Fritte zurückgehalten. Es konnten etwa 0.2 g LiCl (5,1 mmol Cl^-) ausgewogen werden. Das Filtrat zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein schlecht aufgelöstes Quintett bei -9 ppm, ein scharfes, aber weniger intensives Singulett bei 18 ppm und ein Quintett bei -40 ppm, $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ 80 Hz. Diese Werte lassen sich dem Reaktionsprodukt $\text{B}(\text{OEt})_3$ und LiBH_4 zuordnen. Nach Kühlung auf etwa -30°C fiel aus der Lösung ein orangerotes, zähes Öl aus. Davon wurde die überstehende Lösung abdekantiert und das Öl in der Kälte noch zweimal mit je 15 ml Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherlösungen, die im ^{11}B -NMR-Spektrum noch die Signale für $\text{B}(\text{OR})_3$ und LiBH_4 aufwiesen, wurden zur Trockene gebracht. Es blieben etwa 0,8 g einer bräunlichen Substanz zurück, die im ^1H -NMR-Spektrum in CHCl_3 (Probe gekühlt) noch die Signalgruppen bei 1.40 und 6.70 ppm für ein Tantalalkoxid anzeigten. Durch Hydrolyse wurden daraus 19.4 mmol H_2 freigesetzt ($p=299$ Torr, $V=1189$ cm^3 , $T=294,0^{\circ}\text{K}$). Die IR-Banden des roten Harzes sind in Tab.10 aufgeführt. Die Zersetzung eines Teils des Produktes ergab 0.59 mmol H_2 , 0.145 mmol B und 0.19 mmol Cl und damit ein Verhältnis $\text{B}:\text{H}_{\text{hydr.}}:\text{Cl} = 1:4.07:1.24$.

Genaue Einwaage, vor allem auch zur Verbrennungsanalyse, war wegen

des Harzcharakters und der Zersetzlichkeit nicht möglich.

Reaktionen von Niob- und Tantalpentaalkoxiden mit Diboran
bzw. $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (Versuche 67-77)

Allgemeine Versuchsbeschreibung

Auf eine Lösung von $\text{M}(\text{OR})_5$ wurde B_2H_6 bzw. $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ kondensiert. Ansätze sind Tab.E12 zu entnehmen, ebenso die Versuchsbedingungen, die H_2 -Entwicklung und zum Teil der Diboranverbrauch. Das Gemisch wurde dann bei etwa -20°C gerührt. Die Reaktionsmischung nahm dabei unter Gasentwicklung allmählich eine orange bis rote Farbe an. Bei größerem Boran-Überschuß und längerer Reaktionszeit wie Versuch 68 oder 72 trat sogar Schwarzfärbung auf. Durch weiteres Abkühlen wurde die Reaktion unterbunden; durch Erwärmung trat rasche Zersetzung ein.

Nach Abbrechen der Reaktion wurde eingefroren und die entwickelte Wasserstoffmenge mit der Töplerpumpe bestimmt. Danach wurde überschüssiges B_2H_6 bzw. $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ abkondensiert und durch Hydrolyse bestimmt. Vom verbleibenden Produkt (nach Abkondensieren von $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ mußten wieder etwa 40 ml THF aufkondensiert werden) wurde jeweils ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen. Nach Einengen oder vollständigem Abziehen des Lösungsmittels und durch Zugabe von Toluol, THF, Äther oder Pentan gelang es nicht, das rote Produkt kristallin zu erhalten, es lag vielmehr immer nur zähes Öl vor. Von diesem wurden IR-Spektren aufgenommen, deren Daten sich ebenso wie die der NMR-Spektren in Tab.10 finden.

Das ölige Produkt war unzersetzt weder sublimierbar noch destillierbar und zerfiel auch beim Aufbewahren unter -20°C im Verlaufe von Tagen unter Schwarzfärbung schon teilweise. Wegen seiner hohen

Tab.E12: Angaben zu den Umsetzungen von $M(OR)_5$ mit B_2H_6 bzw. $BH_3 \cdot THF$

Vers. Nr.	$M(OR)_5$	$\frac{1}{2}B_2H_6$ [g]	M:B	LM	t [h]	T [°C]	H ₂ -Entw. (mmol)	H/M	Ausb. Öl [g]	sonstige Beobachtun- gen
67	Ta(OEt) ₅	3.95 (9.75)	3:5	THF	3	-20	4.82	0.99	2.9	Anal. H _{hydr} , B ^{**}
68	Ta(OEt) ₅	6.09 (15.0)	2:15	THF	8	-20	13.91	1.85	3.1	BH ₃ -Verbr. 23.5 mmol
69	Ta(OEt) ₅	0.62 (1.53)	30:56	Et ₂ O	1	-20	0.625	0.82	0.4	BH ₃ -Verbr. 2.73 mmol
70	Ta(OEt) ₅	0.15 (0.37)	7:40	C ₅ H ₁₂	1.5	-18	*	*	*	*
71	Nb(OPr ⁱ) ₅	0.43 (1.11)	2:36	C ₇ H ₈	4	-18	0.49	0.88	0.3	-
72	Nb(OPr ⁱ) ₅	1.84 (4.74)	2.69	3:17	THF	5	-18	5.98	1.1	BH ₃ -Verbr. 13.5 mmol
73	Nb(OPr ⁱ) ₅	0.23 (0.59)	34:4	1:58	THF	4	-20	*	*	*
74	Nb(OPr ⁱ) ₅	1.12 (2.86)	5:72	1:2	C ₅ H ₁₂	7	-20	1.60	0.7	BH ₃ -Verbr. 5.24 mmol
75	Nb(OPr ⁱ) ₅	1.80 (4.64)	13:16	3:17	C ₅ H ₁₂	6	-20	5.66	0.8	BH ₃ -Verbr. 7.99 mmol
76	Ta(OPr ⁱ) ₅	0.30 (0.84)	1:40	3:5	THF	2	-20	0.41	0.98	1.1 mmol B im De- stillat
77	Nb(OMe) ₂ (OBu ^t) ₃	0.12 (0.32)	0:53	3:5	THF	1	-18	0.14	0.88	-

* NMR-Ansatz

** Analysen C₆H₁₉BO₃Ta (330,98)

Ber.: 1.22 3.24

Gef.: 1.11 3.48

*** Analysen C₉H₂₅O₃B₁Nb₁ (285.02)

Ber.: 1.41 3.79

Gef.: 3.35 8.98

C₆H₂₂O₂B₂N (240.77)

Gef.: 2.55 6.53

Empfindlichkeit vereitelte das Produkt weitgehend seine analytische Untersuchung, vor allem konnte es nicht unzersetzt zur Verbrennungsanalyse eingewogen werden.

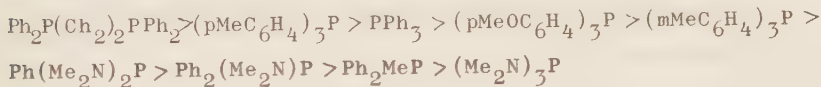
4 Zusammenfassung der Ergebnisse

4.1 Boranate des Kupfers

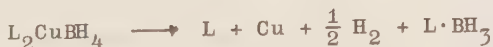
Von einer großen Zahl von Phosphinen, Aminophosphinen und Phosphiten wurden die Kupferboranate vom Typ L_2CuBH_4 nach:



dargestellt. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen wird von L bestimmt. Folgende Reihe abnehmender Beständigkeit wurde festgestellt:



Nicht mehr isolierbar waren die Komplexe mit $L = (MeO)_3P$, $(PhO)_3P$, $(Pr^iO)_3P$, $Ph_2(PhO)P$, $Ph(PhO)_2P$, $(Bu^tO)_3P$, Cy_3P , Bu^n_3P , $(C_8H_{17})_3P$, $(oMeC_6H_4)_3P$, Ph_3As und Ph_3Sb . Die höhere Stabilität der Triarylphosphin-Komplexe im Vergleich zum solvatfreien $CuBH_4$ ist auf deren σ -Donorwirkung zurückzuführen, da dadurch die Elektronenpaar-, vor allem aber die Elektronen-Akzeptorfähigkeit des Kupfers herabgesetzt wird. Da Phosphite $P(OR)_3$ schlechtere Basen als Phosphine sind, wird verständlich, warum Phosphit-Kupferboranate leicht einer Redoxreaktion zu Cu , H_2 und $L \cdot BH_3$ unterliegen. Trialkylphosphine besitzen zwar ein größeres σ -Donorvermögen; ihre geringere thermische Stabilität ist aber dadurch bedingt, daß im Gleichgewicht stehendes PR_3 an der BH_4 -Gruppe unter Ablösung von BH_3 als $R_3P \cdot BH_3$ angreift. Die thermische Zersetzung der komplexen Kupferboranate verläuft durchwegs nach:



Laut IR-Spektren liegt eine kovalent über Doppelwasserstoffbrücke gebundene BH_4 -Gruppe vor. Die BH_{term} - und BH_{br} -Frequenzen sprechen nur wenig auf den Ligandentyp L an. Hingegen verschiebt sich das ^{11}B -Quintett des NMR-Spektrums mit sinkender Donorfähigkeit der Liganden L zu tieferem Feld.

4.2 Boranate des Wolframs

Weder durch Reaktion von WCl_6 oder $\text{WCl}_2(\text{OR})_4$ mit MBH_4 , noch durch Umsetzung von $\text{W}(\text{OR})_6$ oder $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ mit B_2H_6 ließen sich isolierbare Boranate darstellen.

Dies gilt auch für Umsetzungen von $\text{W}_2(\text{OR})_6$ und $\text{W}_2(\text{NR}_2)_6$ mit Diboran.

Ebensowenig gelang eine Stabilisierung von Wolframboranaten durch Triorganylphosphine in Komplexen des Typs L_2WX_4 oder $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{WX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ und/oder BH_4^-). Auch die Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WCl}$ mit MBH_4 lieferte nur das Hydrid $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$. Die Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Alkali-boranaten führte zu bekannten Hydridanionen mit wasserstoffverbrückten Metallatomen. Dagegen konnte ausgehend vom $\text{Et}_4\text{NW}(\text{CO})_5\text{Cl}$ das Boranat $\text{Et}_4\text{NW}(\text{CO})_5\text{BH}_4$ isoliert werden. Dieses Boranat enthielt aber noch das gesamte abgespaltene LiCl , das sich aus Löslichkeits- bzw. Stabilitätsgründen nicht abtrennen ließ.

Cp_2WH_2 addiert kein Diboran zum Boranat nach:



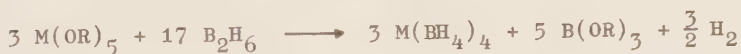
Es entsteht aber auch kein Addukt $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BH}_3$ mit W-B-Bindung, im Gegensatz zu $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$, $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BHCl}_2$ und $\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BCl}_3$. Jedoch lagert $(\text{Cp}_2\text{WHLi})_4$ Diboran an.

Schließlich scheiterte der Versuch, die Me_3Sn -Gruppe von $(\text{CO})_3\text{CpWSnMe}_5$ gegen R_2B zu substituieren und anschließend H^- zu addieren bereits am ersten Schritt.

4.3 Boranate des Niobs und Tantal

Ausgehend von NbCl_5 bzw. TaCl_5 und Alkaliboranaten gelang weder die Darstellung von Boranaten $\text{MCl}_n(\text{BH}_4)_m$ noch deren Nachweis als Zwischenstufe. Es erfolgt bei Raumtemperatur vielmehr Reduktion bis zur Oxidationsstufe $\text{M}(0)$.

Bei der Reaktion von $\text{M}(\text{OR})_5$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit Diboran ließen sich keine "Doppelhydride" etwa gemäß



isolieren.

Dagegen konnten Alkoxytantalboranate unter -20°C zwar dargestellt, aber nicht isoliert werden. Ausgehend vom $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ kann man ein $\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{BH}_4$ nachweisen. Die Reaktion von $\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2$ mit LiBH_4 führt wahrscheinlich zum nicht isolierbaren $\text{Ta}(\text{OEt})_2\text{Cl}(\text{BH}_4)$.

5 Literatur
=====

- 1 IUPAC (Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2.Aufl. London (1970)).
- 2 A.Stock, Hydrides of Boron and Silicon Cornell University Press, Ithaca (1933).
- 3 J.S.Kasper, L.V. Mc Carthy und A.E.Newkirk, J.Amer.Chem. Soc. 71,2583(1969).
- 4 H.I.Schlesinger, R.T.Sanderson und A.B.Burg, J.Amer.Chem. Soc. 62,3421(1940).
- 5 A.B.Burg und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 62,3425(1940).
- 6 H.I.Schlesinger und H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 62,3429(1940).
- 7 H.I.Schlesinger, H.C.Brown, H.R.Hoekstra und L.R.Rapp, J.Amer.Chem.Soc. 75,199(1953); s.a. Bayer (Bayer Natriumborarat-Information 1975, Bayer A.G. Leverkusen).
- 8 B.D.James und M.G.H.Wallbridge, Progr.Inorg.Chem. 11,99(1970) u. dort zit. Literatur.
- 9 H.R.Hoekstra und J.J.Katz, J.Amer.Chem.Soc. 71,2488(1949).
- 10 W.Henle, Dissertation, Universität München 1953.
- 11 H.Nöth und R.Hartwimmer, Chem.Ber. 93,2238(1960).
- 12 K.Franz und H.Nöth, Z.anorg.allg.Chem. 397,247(1973).
- 13 W.A.Kornicker, E.P.Benzing und E.Perry, US Patent 33 70041 C.A. 68,69528z(1968).
- 14 M.Seitz, Dissertation in Vorbereitung, Universität München.
- 15 T.Blackmore, M.I.Bruce und F.G.A.Stone, J.Chem.Soc. A 1971, 2376.
- 16 K.Franz, H.Fußstetter und H.Nöth, Z.anorg.allg.Chem. 427, 97(1976).
- 17 J.M.Davidson, Chem.Ind.(London) 1964,2021.
- 18 F.Cariati und L.Naldini, Gazz.Chim.Ital., 95,3(1965).
- 19 S.J.Lippard und D.A.Ucko, Inorg.Chem. 7,1051(1968).
- 20 E.Wiberg und W.Henle, Z.Naturforsch. 7b,582(1952).
- 21 E.Wiberg, Angew.Chem. 65,16(1953).
- 22 T.J.Klinger, Inorg.Chem. 3,1058(1964).
- 23 S.J.Lippard und K.M.Melmed, J.Amer.Chem.Soc. 89,3929(1967).
- 24 S.J.Lippard und K.M.Melmed, Inorg.Chem. 6,2223(1967).
- 25 H.I.Schlesinger und H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 75,219(1953).
- 26 P.C.Maybury, R.W.Mitchell und M.F.Hawthorne, Chem.Comm. 1974,534.

- 27 H.I.Schlesinger, H.C.Brown, A.E.Finholt, I.R.Gilbreath,
H.R.Hoekstra und E.K.Hyde, J.Amer.Chem.Soc. 75,215(1953).
- 28 W.Gordy und W.J.O.Thomas, J.Chem.Phys. 24,459(1956).
- 29 V.Gutmann, Chemische Funktionslehre, Springer-Verlag,
Wien, 1971.
- 30 F.Cariati und L.Naldini, J.Inorg.Nucl.Chem. 28,2243(1966).
- 31 F.Cariati und L.Naldini, Gazz.Chim.Ital., 95,201(1965).
- 32 C.A.Tolman, J.Amer.Chem.Soc. 92,2953(1970).
- 33 S.J.Lippard und I.J.Mayerle, Inorg.Chem. 11,753(1972).
- 34 P.Dapporto, S.Midollini, A.Orlandini und C.Sacconi,
Inorg.Chem. 15,2768(1976).
- 35 J.C.Bommer und K.W.Morse, Chem.Comm. 1977,137.
- 36 S.O.Grün und W.McFarlane, J.Amer.Chem.Soc. 89,5573(1967).
- 37 A.Saika und C.P.Slichter, J.Chem.Phys. 22,26(1954).
- 38 E.Fluck und J.Lorenz, Z.Naturforsch. 22b,1095(1967).
- 39 H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99,1049(1966).
- 40 W.T.Reichle, Inorg.Chim.Acta 1971,225-32.
- 41 Y.Nishizawa, J.Chem.Soc. Japan 34,1205(1969).
- 42 F.G.Moers und P.H.op Het Veld, J.Inorg.Nucl.Chem. 32,3225
(1970).
- 43 M.A.Kazankova, J.G.Malijkhina, M.B.Teremisa und J.F.Lut-
senko, Zh.Obsch.Khim. 1972, 42,2133 (engl.Ausg.2129).
- 44 R.K.Nanda und M.G.H.Wallbridge, Inorg.Chem. 6,1978(1964).
- 45 C.R.Lucas und M.L.H.Green, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972,
1005.
- 46 D.G.Holah, A.N.Hughes und B.C.Hui, Can.J.Chem. 54,320(1976).
- 47 S.P.Anand und R.K.Multani, J.Organomet.Chem. 26,115(1971).
- 48 J.Chatt, R.J.Haines und G.J.Leigh, J.Chem.Soc.Chem.Comm.
1972,1202.
- 49 M.G.H.Wallbridge, mündliche Mitteilung.
- 50 G.Schmidt-Sudhoff, Dissertation Universität München 1973.
- 51 F.A.Cotton und B.R.Stults, J.Amer.Chem.Soc. 97,1242(1975).
- 52 M.H.Chisholm und M.W.Extine, J.Amer.Chem.Soc. 97,5625(1975).
- 53 M.H.Chisholm, F.A.Cotton, N.W.Extine und B.R.Stults, J.Amer.
Chem.Soc. 98,4477(1976).
- 54 M.H.Chisholm, F.A.Cotton, M.W.Extine und B.R.Stults, Inorg.
Chem. 16,603(1977).

- 55 W.J.Kennelly, Diss.Abstr. Int. B 36,5576(1976).
- 56 B.D.James, R.K.Nanda und M.G.H.Wallbridge, Inorg.Chem. 6, 1979(1967).
- 57 R.B.King, Z.Naturforsch. 18b, 157(1963).
- 58 T.J.Marks und W.J.Kennelly, J.Amer.Chem.Soc. 97,1439(1975).
- 59 S.B.Mirviss, H.W.Doughterty und R.W.Looney, US Patent 3 310547, C.A. 66, P 11 6115 h (1968).
- 60 D.G.Holah, A.N.Hughes, B.C.Hui und A.Wright, Inorg.Nucl.Chem. Lett. 2,835(1973).
- 61 D.G.Holah, A.N.Hughes und B.C.Hui, Can.J.Chem. 54,320(1976).
- 62 L.Vaska, W.V.Meller und B.R.Flynn, J.Chem.Soc. Chem.Comm., 1615(1971).
- 63 D.G.Holah, A.N.Hughes und B.C.Hui, Can.J.Chem. 53,3669(1975).
- 64 P.H.Bird und M.G.H.Wallbridge, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1968, 687.
- 65 T.J.Marks und I.R.Kolb, Chem.Reviews 77,263(1977).
- 66 J.R.Mors und B.R.Shaw, J.Chem.Soc. Dalton 1972,1910.
- 67 P.Meakin, S.J.Guggenberger, W.G.Peet, E.L.Muettertites und J.P.Jesson, J.Amer.Chem.Soc. 95,1467(1973).
- 68 J.G.VerKade und C.W.Heitsch, Inorg.Chem. 3,884(1964).
- 69 A.B.Burg und H.J.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 59,780(1937).
- 70 T.Reetz, J.Amer.Chem.Soc. 82,5039(1960).
- 71 P.A.Chopard und R.F.Hudson, J.Inorg.Nucl.Chem. 25,801(1963).
- 72 W.A.Henderson Jr., C.A.Strea, J.Amer.Chem.Soc. 82,5791(1960).
- 73 M.L.H.Green, H.Manakata und T.Saito, J.Chem.Soc. A 1971,469.
- 74 M.W.Anker, R.Colton und J.Tomkins, Aust.J.Chem. 19,9(1967).
- 75 F.Klanberg, E.L.Muettertites und L.J.Guggenberger, Inorg.Chem. 7,2272(1968).
- 76 W.A.Graham und U.Anders, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1965,499.
- 77 M.R.Churchill und S.W.Nilhang, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1973,691.
- 78 R.B.King und K.C.Nainan, J.Organomet.Chem. 65,71(1974).
- 79 H.Nöth, E.Wiberg und L.P.Winter, Z.anorg.allg.Chem. 386,73 (1971).
- 80 H.Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 81 J.Chatt, R.J.Haimes und G.J.Leigh, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1972,1202.
- 82 C.P.C.Bradshaw, E.J.Howman und L.Turner, J.Catalysis 7,269 (1967).

- 83 R.H.Grubbs und T.K.Brunch, J.Amer.Chem.Soc. 94,2538(1972).
- 84 G.S.Lewandos und R.Pettit, Tetrahedron Lett. 1967,7087.
- 85 C.P.Casey und T.J.Burkhardt, J.Amer.Chem.Soc. 95,5833(1975).
- 86 J.L.Herrisson und Y.Chauvin, Makromol.Chem. 141,161(1970).
- 87 E.L.Muettterties, Inorg.Chem. 14,951(1975).
- 88 M.T.Mocella, R.Rovner und E.L.Muettterties, J.Amer.Chem.Soc. 98,4689(1976).
- 89 J.Wang und H.R.Menapace, J.Org.Chem. 33,3794(1968).
- 90 E.O.Fischer, W.Hafner und H.O.Stahl, Z.anorg.allg.Chem. 282, 47(1955).
- 91 H.P.Fritz und E.F.Paulus, Z.Naturforsch. 18b,435(1963).
- 92 M.L.H.Green und W.E.Lindsell, J.Chem.Soc. A 1967,686.
- 93 T.S.Piper und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem. 3,104(1956).
- 94 C.W.Parshall, J.Amer.Chem.Soc. 86,361(1964).
- 95 D.F.Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 85,3509(1963).
- 96 M.L.H.Green, G.A.Moser, K.Prout, F.W.S.Benfield und R.A.For-
der, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1973,759.
- 97 J.J.Eish und R.B.King, Organometallic Synthesis 1,Academic
Press, New York, London (1965).
- 98 I.Weber, Zulassungsarbeit, Universität München 1978.
- 99 B.Wrackmeyer, unveröffentl. Ergebnisse.
- 100 H.Nöth und B.Wrackmeyer, ¹¹B-NMR-Spectroscopy, NMR Basic
Principles and Progress, Vol.14, Herausg. P.Diel, E.Fluck
und R.Kosfeld, Springer-Verlag Berlin,Heidelberg,New York 1978.
- 101 O.Klejnot, Inorg.Chem. 4,1668(1965).
- 102 H.Neumaier, Dissertation, Universität München 1961.
- 103 A.V.Butcher, J.Chatt, G.J.Leigh und P.L.Richards, J.Chem.Soc.
Dalton 1972,1064.
- 104 H.Funk und W.Baumann, Z.anorg.allg.Chem. 231,264(1937).
- 105 M.L.H.Green und W.E.Lindsell, J.Chem.Soc. A,1967,686.
- 106 W.E.Reid, J.M.Bish und A.Brenner, J.Electrochem.Soc. 104,
21(1957).
- 107 W.B.Hughes, Organometallics in Chemical Synthesis 1,341(1972).
- 108 N.Calderon, E.A.Ofstead und W.A.Judy, Angew.Chem. 88,433(1976).
- 109 A.B.Burg und P.J.Slota, J.Amer.Chem.Soc. 80,1107(1958).
- 110 D.C.Bradley, W.Wardlow und A.Whitley, J.Chem.Soc. 1955,726.
- 111 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd.XII, Thieme,
Stuttgart 1963.

- 112 A.D.Campbell und P.E.Nelson, *Talanta*, 16,875(1969).
- 113 E.W.Abel, J.S.Butler und J.G.Reid, *J.Chem.Soc.*, 1963,2068.
- 114 I.L.Boone und P.Garrett, *Inorg.Synth.* 10,83(1966).
- 115 T.J.Marks und G.W.Grynkewich, *Inorg.Chem.* 15,1302(1976).
- 116 N.Davis, B.D.James und M.G.H.Wallbridge, *J.Chem.Soc. A*,
1969, 2602.
- 117 N.Nakajima, H.Moriyama, A.Kabayashi, T.Saito und Y.Sasaki,
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1975 ,80.
- 118 A.T.Hsieh, J.D.Ruddick und G.Wilkinson, *J.Chem.Soc. Dalton*,
1972,1966.
- 119 H.D.Empsall, E.M.Hyde, E.Menther, B.L.Shaw und M.F.Uttley,
J.Chem.Soc., Dalton, 1967,2069.
- 120 M.Ehemann und H.Nöth, *Z.anorg.allg.Chem.* 386,87(1971).
- 121 T.A.Keiderling, W.T.Wozniak, R.S.Gay, D.Jurkowitz,
E.R.Bernstein, S.J.Lippard und T.G.Spiro, *Inorg.Chem.* 14,
576(1975).

Dank

Meinen Kollegen danke ich für alle Anregungen und Ratschläge, sowie für stete Hilfsbereitschaft. Für die Aufnahme von NMR-Spektren möchte ich mich besonders bedanken bei den Herren Dr.H.Fußstetter, Dr.R.Goetze, Dr.T.Taeger, Dr.B.Wrackmeyer und Dipl.-Chem.W.Biffar (^{11}B -NMR), Dipl.-Chem.T.v.Criegern und Dr.J.Weinmaier (^{31}P -NMR) und bei Frau Ziegleder (^1H -NMR). Dank gebührt auch Frau Hanatschek für IR-Spektren, Herrn Dr.Bachhuber und Frau Ewald für Massenspektren, sowie Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung von Mikroanalysen. Herrn Lenke und Herrn Giesa danke ich für die sorgfältige Glasbläserarbeit. Fräulein Britzke bin ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Frau v.Heydebrand für das Tippen dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Für die präparative Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung sei Herrn S.Zöckler (Forschungspraktikum) und Fräulein I.Weber (Zulassungsarbeit) gedankt. Herrn Dipl.-Phys.F.Bachmann gilt mein besonderer Dank für seine Hilfe bei massenspektroskopischen Berechnungen.

Lebenslauf

Ludwig Jakob Waldmann

24. Jan. 1948 geboren in Mühldorf am Inn
Vater: Ludwig Waldmann, Schlossermeister
Mutter: Magdalena Waldmann, geb. Kallmaier
- Sept. 1954 Einschulung in die Volksschule in Mühldorf
- Sept. 1958 Übertritt an das Ruperti-Gymnasium in Mühldorf
- Juli 1967 Reifeprüfung
- Okt. 1967 Ableistung des Wehrdienstes bis März 1969
- April 1969 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität
München
- Mai 1971 Diplomchemiker-Vorprüfung
- Juli 1973 Diplomchemiker-Hauptprüfung
- Sept. 1973 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung
bis Aug. 1974 von Prof.Dr.H.Nöth
- Sept. 1974 Anfertigung der Doktorarbeit ebenfalls unter
bis Aug. 1977 Leitung von Prof.Dr.H.Nöth

